JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

J. BREDT, TH. CURTIUS,
A. DARAPSKY, K. ELBS, O. FISCHER,
F. FOERSTER, B. RASSOW

BAND 112.

MIT EINER TAFEL.

LEIPZIG, 1926.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Aufsätze, die zur Veröffentlichung im „Journal für praktische Chemie“ bestimmt sind, wolle man an die Verlagsbuchhandlung Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Salomonstr. 18 b, senden.

Printed in Germany.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Inhalt

zu Band 112.

(Neue Folge.)

Erstes und zweites Heft.

(Januar 1926.)

Seite

Mitteilung aus dem Laboratorium für Farben- und Textil-Chemie der Technischen Hochschulen Dresden.

W. König: Über den Begriff der „Polymethinfarbstoffe" und eine davon ableitbare allgemeine Farbstoff-Formel als Grundlage einer neuen Systematik der Farbenchemie 1

Gg. Agde: Untersuchungen über die Trennung der flüssigen Leinölsäuren durch fraktioniertes Lösen ihrer Zinksalze in Alkohol 37

Mitteilungen aus dem II. chemischen Institut der Universität Budapest.

F. Mauthner: Über eine neue Synthese des o-Acetoveratrols 57

F. Mauthner: Über eine neue Synthese des o-Vanillins und des o-Veratrumaldehyds 60

Drittes bis sechstes Heft.

(Februar 1926.)

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

176. Theodor Curtius und Wilfrid Klavehn: Über die Einwirkung von p-Toluolsulfonazid auf Malonester und alkylierte Malonester 65

M. F. M.

Seite

177. Theodor Curtius und Bruno Jeremias: Die Einwirkung von Benzylsulfonazid auf Malonester. Mit einer Tafel 88

178. Theodor Curtius und Wilhelm Stoll: Über das Hydrazid und Azid der Acetylsulfanilsäure und der Sulfanilsäure 117

Mitteilung aus dem chemischen Institute der Universität zu Breslau.

Heinrich Biltz und Helmut Hanisch: Versuche zur Herstellung von 8-Alkyl-allantoinen; zugleich ein Beitrag zur Kenntnis von Hydroxonsäure und 5-Aminohydantoin 138

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der II. Universität Moskau.

S Nametkin und D. Kursanoff: 5. Die Dehydratation des Benzylalkohols nach der Xanthogenatmethode . 164

S. Nametkin und Lydia Brüssoff: 6. Über die quantitative Bestimmung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von gesättigten und tricyclischen; zugleich ein Beitrag zur Lösung der Frage nach der Richtung der Dehydratation der Alkohole 169

Siebentes bis neuntes Heft.

(Februar 1926.)

Mitteilung aus dem Karpow-Institut für Chemie, Moskau.

G. Stadnikoff und Anna Weizmann: Über den anomalen Verlauf Grignardscher Reaktionen . . . 177

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.

Heinrich Rheinboldt und Mariette Kircheisen: Eine Methode zur Untersuchung binärer Systeme. 2. Miteilung: Das „Auftau-Schmelzdiagramm" von Systemen mit Mischungslücken 187

Mitteilungen aus dem pharm.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Braunschweig.

J. Tröger und E. Dunker: Über die Kondensation von γ-Methoxychinaldin mit aromatischen Aldehyden . 196

J. Tröger und G. Pahle: Über die Synthese von β-Arylsulfonchinolyl-α-arylsulfonmethanen, ihre Spaltung durch Reduktion und Säure, sowie ihre Konstitutionsbestimmung 221

Seite

J. Tröger und A. Ungar: Über die Reduktion von β-arylsulfonierten Chinolinderivaten 248

Mitteilung aus dem II. chemischen Institut der Universität Budapest.

F. Mauthner: Die Synthese des Oxydivarins 268

Zehntes bis zwölftes Heft.

(April 1926.)

Mitteilung aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen.

Jul. Bredt und Hans Ahrens: Über den Manasseschen α- und β-Oxycampher 273

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.

W. Dilthey und C. Berres: Die Halochromie acylierter Aminochalkone und verwandter Verbindungen. (Heteropolare Kohlenstoffverbindungen. II) . . . 299

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

179. Theodor Curtius und Erwin Kenngott: Das normale Hydrazid und Azid der Phenylpropiolsäure 314

Mitteilung aus dem Laboratorium für angew. Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig.

Gustav Heller und Hellmuth Lauth: Neue Isomerien in der Isatinreihe 331

Berichtigungen 339

Autorenregister 341

Sachregister 344

Formelregister 357

CHEMICAL LIBRARY

1926. No. 1 u. 2.

JOURNAL

für

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, TH. CURTIUS,
A. DARAPSKY, K. ELBS, O. FISCHER,
F. FOERSTER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER
Prof. Dr. B. RASSOW, LEIPZIG.

NEUE FOLGE, BAND 112.

ERSTES UND ZWEITES HEFT.

LEIPZIG.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.
SALOMONSTRASSE 18b.

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band im In- und Auslande Rm. 15.— zuzügl. Porto bei direkter Zusendung.

Inhalt.

Seite

Mitteilung aus dem Laboratorium für Farben- und Textil-Chemie der Techn. Hochschule Dresden.

W. König: Über den Begriff der „Polymethinfarbstoffe“ und eine davon ableitbare allgemeine Farbstoff-Formel als Grundlage einer neuen Systematik der Farbenchemie 1

Gg. Agde: Untersuchungen über die Trennung der flüssigen Leinölsäuren durch fraktioniertes Lösen ihrer Zinksalze in Alkohol. 37

Mitteilungen aus dem II. chemischen Institut der Universität Budapest.

F. Mauthner: Über eine neue Synthese des o-Acetoveratrols . . 57

F. Mauthner: Über eine neue Synthese des o-Vanillins und des o-Veratrumaldehyds 60

Manuskripte sind zu senden an den
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Salomonstr. 18b.

Mitteilung aus dem Laboratorium für Farben- und Textil-Chemie der Techn. Hochschule Dresden.

Über den Begriff der „Polymethinfarbstoffe“ und eine davon ableitbare allgemeine Farbstoff-Formel als Grundlage einer neuen Systematik der Farbenchemie.

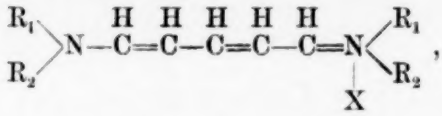
Von

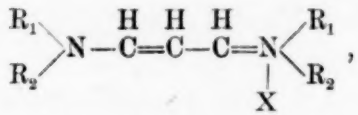
W. König.

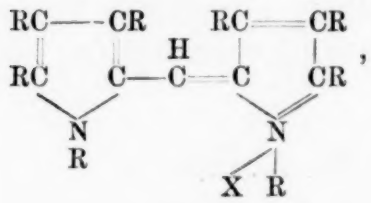
(Eingegangen am 20. November 1925.)

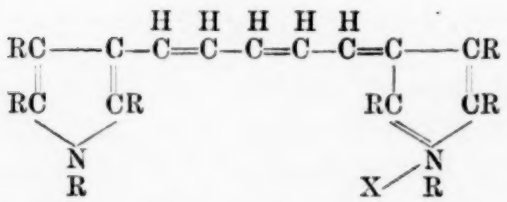
Weitaus die meisten organischen Farbstoffe — zum mindesten sämtliche praktisch wichtigen — sind dadurch charakterisiert, daß sie letzten Endes Benzolderivate darstellen. Die Lehrbücher der Farbenchemie gründen sich daher auch heute noch durchweg auf die in ihren ersten Anfängen von Graebe herrührende, später insbesondere von Nietzki systematisch ausgebaute „Chinontheorie der Farbstoffe“, deren Hauptgedanke darin besteht, daß bei der Farbstoffbildung Umwandlungen von Benzolkernen in die gleichfalls sechsgliedrigen, alicyclischen Systeme des p- und o-Chinons oder analoger chinoider Verbindungen vor sich gehen. In neuerer Zeit ist dann diese „Holochinontheorie“ bekanntlich von Willstätter und Piccard zu der Theorie der „merichinoiden“ Zustände ausgebaut worden. An den Strukturformeln der Farbstoffe hat sich aber dadurch insofern nichts geändert, als sie immer noch — von wenigen Ausnahmen abgesehen — mindestens ein Kohlenstoff-Ringsystem von der Art des im Benzol oder Chinon enthaltenen als integrierenden Bestandteil erkennen lassen. Auf diese Weise hat sich eine etwas einseitige, oder besser gesagt, unzureichende Auffassung des Gesamtgebiets der organischen Farbstoffe herausgebildet, denn ein System der Farbenchemie muß ja selbstverständlich auch die Fälle mit erfassen, in denen chinoide Gebilde nicht irgendwie kon-

struiert werden können. Solche Fälle liegen z. B. vor bei Verbindungen der Formeln Ia, Ib und IIa, IIb:

Ia. 

Ib. 

IIa. 

IIb. 

Mit derartigen und ähnlichen Substanzen habe ich mich, zusammen mit einer größeren Schar von Schülern, seit vielen Jahren eingehend beschäftigt, eben weil von ihnen grundlegende Erkenntnisse bezüglich der allgemeinen Natur eines Farbstoffes zu erwarten waren.[1]) Von den Ergebnissen dieser zum Teil weit in die Vorkriegszeit zurückreichenden, in vielen Dissertationen und Diplomarbeiten niedergelegten Untersuchungen konnte wegen der Zeitverhältnisse bisher nur recht wenig veröffentlicht werden. Es sei mir daher gestattet, im folgenden zunächst einen allgemein gehaltenen Überblick über dieses Arbeitsgebiet zu geben, um im Zusammenhang damit Gedanken über die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution entwickeln zu können, wie sie sich — im weiteren Ausbau der von Baeyer, Falk und Nelson, Flürscheim, Gebhard, Georgievics, Hantzsch, H. Kauffmann, Lifschitz, Pfeiffer, Stark, Straus, Vorländer, Watson und Meek, Werner, Willstätter und

[1]) Vgl. meine Bemerkung in dies. Journ. [2] 85, 353 (1912).

anderen Forschern herrührenden Theorien — mir und meinen Schülern[1]) ergeben haben. Als Nutzanwendung dieser Gedanken soll hierauf eine neue Systematik der organischen Farbstoffe in den Hauptzügen dargelegt werden.[2])

Die nachstehenden Erörterungen dienen dann zugleich als erste orientierende Einführung in jene oben erwähnten experimentellen Arbeiten, deren Einzelheiten im Laufe der nächsten Zeit in dieser und in anderen Zeitschriften mitgeteilt werden sollen.

I. Allgemeines über den Aufbau von Polymethin-Verbindungen aus Chromophoren und Auxochromen.

Die oben erwähnten Substanzen I und II gehören, nebst zahlreichen anderen Typen, einem sehr umfangreichen, theoretisch und praktisch hervorragend wichtigen Kreise von Farbstoffen an, für den der Begriff: „Polymethinfarbstoffe“ von mir bereits früher[3]) in Vorschlag gebracht worden ist. Dieser Kreis umfaßt z. B. — wie vorgreifend bemerkt sei — auch die historisch und technisch so interessanten Di- und Triphenylmethanfarbstoffe, sowie die wichtigen Farbstoffe der Anthrachinonreihe und viele andere mehr. Unter der Bezeichnung „Polymethinfarbstoffe“ sollen nämlich allgemein diejenigen Verbindungen zusammengefaßt werden, denen die summarische Strukturformel III entweder unmittelbar zukommt oder denen diese Formel doch insofern zugrunde gelegt werden kann, als sich von ihr in einfachster Weise

---

[1]) Herausgehoben sei von diesen besonders: W. Ismailsky, der in seiner Dissertation: „Halochromie vom Standpunkte des elektronischen Konkurrenzprinzips, mit experimentellen Beiträgen über die Farbwirkung der Azomethingruppe in cyclo- und streptostatischer Bindung“, Dresden 1913, einige der hier wiederzugebenden Gedanken selbständig entwickelt hat [vgl. hierzu die Anm. 3 in dies. Journ. [2] 109, 335 (1925)].

[2]) Meinen Vorlesungen über organische Farbstoffe sind diese Gedanken schon seit Jahren zugrunde gelegt worden. Auch habe ich einen Teil davon der „Dresdner Chemischen Gesellschaft“ im März dieses Jahres vorgetragen; vgl. ferner König u. Meier, dies. Journ. [2] 109, 330 (1925).

[3]) Ber. 55, 3297 (1922).

Polymethinfarbsalze — mit farbigem[1]) Kation oder Anion — ableiten lassen.

$$\text{III.}\quad (\overset{\mathrm{I}}{\mathrm{Gr}})\text{——}(\overset{\mathrm{R}}{\mathrm{C}})_{\overline{2n-1}}(\overset{\mathrm{II}}{\mathrm{Gr}})\,.$$

Voraussetzung ist dabei, daß die in der Formel III mit $(\overset{\mathrm{I}}{\mathrm{Gr}})$ und $(\overset{\mathrm{II}}{\mathrm{Gr}})$ bezeichneten Radikale ein- bzw. zweiwertige Gruppen von der Art der in Tabelle 1 aufgeführten bedeuten, während die zentrale Gruppe: $-(\overset{\mathrm{R}}{\mathrm{C}})_{\overline{2n-1}}$ (n = 1, 2, 3 ...) die den Namen gebende, aus einer ungeraden Zahl konjugierter Methingruppen bestehende, formal dreiwertige Polymethingruppe (z. B. eine Trimethingruppe $-\overset{\mathrm{H}}{\mathrm{C}}=\overset{\mathrm{H}}{\mathrm{C}}-\overset{\mathrm{H}}{\mathrm{C}}=$ usw.) darstellt.

Tabelle 1.

(R=H, Alkyl, Aryl.)

Reihe A: Gruppen I $(\overset{\mathrm{I}}{\mathrm{Gr}})$			Reihe B: Gruppen II $(\overset{\mathrm{II}}{\mathrm{Gr}})$		
Nr.	Name der Gruppe	Symbol	Nr.	Name d. Gruppe	Symbol
1	Aminogruppe	$\begin{matrix}\mathrm{R}\\\mathrm{R}\end{matrix}>\mathrm{N}-$	1a	Iminogruppe	$>\mathrm{N}-\mathrm{R}$
2	Hydroxylgruppe (Alkoxyl-, Aroxylgruppe)	$\mathrm{R}-\mathrm{O}-$	2a	Oxogruppe	$>\mathrm{O}$
3	Mercaptogruppe (Alkyl- bzw. Arylmercaptogruppe)	$\mathrm{R}-\mathrm{S}-$	3a	Thiogruppe	$>\mathrm{S}$
4	Vinyl- (bzw. substituierte Vinyl-) Gruppe	$\begin{matrix}\mathrm{R}\\\mathrm{R}\end{matrix}>\mathrm{C}=\overset{\mathrm{R}}{\mathrm{C}}-$	4a	Methylengruppe	$>\mathrm{C}<\begin{matrix}\mathrm{R}\\\mathrm{R}\end{matrix}$
	(Sonderfall: Methylgruppe	$\left(\begin{matrix}\mathrm{H}\\\mathrm{HC}-\\\mathrm{H}\end{matrix}\right)$			

[1]) Der Begriff „farbig" wird hier durchweg in erweitertem Sinne gebraucht, nämlich so, daß alle zwischen rund 1000 $\mu\mu$ und 100 $\mu\mu$ selektiv absorbierenden Substanzen als farbig bezeichnet werden. Daß Ätherwellen jenseits von 400 $\mu\mu$ und diesseits von 760 $\mu\mu$ von uns Menschen überhaupt nicht mehr als „Licht" empfunden werden, liegt ja nur an der zufälligen Unvollkommenheit unseres optischen Sinneswerkzeuges, des Auges.

In den einwertigen Gruppen der Reihe A vorstehender Tabelle erkennt man die bekanntesten der sogenannten „Auxochrome“ wieder; ihre einfachsten Vertreter ergeben sich, wenn man R durch H ersetzt. Ein wichtiger Sonderfall von Nr. 4 ist dann u. a. auch der der Methylgruppe, denn der Rest $(R)_2C=$ in dem Symbol 4 ist ja zwei einwertigen Radikalen äquivalent und kann dementsprechend durch zwei H-Atome ersetzt gedacht werden.

Im Gegensatz zu den vorigen lassen sich die Gruppen der Reihe B als die zweiwertigen, durch Lösung der Doppelbindung entstanden zu denkenden Hälften der sogenannten „einfachen Chromophore“ auffassen, wenn unter diesen — in Einschränkung der üblichen Begriffsbestimmung — grundsätzlich nur **einwertige** ungesättigte Gruppen nach Art der in Tabelle 2 enthaltenen verstanden werden. In diesem Sinne wird also beispielsweise die bekannte Azogruppe: —N=N— nicht als chromophore Gruppe aufgefaßt, sondern an ihre Stelle tritt die einwertige Imid-aminogruppe: —N=NR; die Azomethingruppe: —CH=N— ist als Chromophor zugunsten der Imino-methylgruppe: —CR=NR bzw. der Methylen-iminogruppe: $—N=C(R)_2$ zu streichen. An Stelle der Carbonylgruppe: =C=O tritt die Oxo-methylgruppe: —CR=O usw.

Tabelle 2.

Die wichtigsten einfachen chromophoren Gruppen (R=H, Alkyl, Aryl).

Nr.	Name	Symbol
1	Methylen-methylgruppe = Vinylgruppe (bzw. substituierte Vinylgruppe)	$-C=C<^{R}_{R}$
2	Oxo-methylgruppe = Formylgruppe (bzw. substituierte Formylgruppe)	$-C=O$
3	Imino-methylgruppe (= am N abgesättigte Azomethingruppe)	$-C=N-R$
4	Thio-methylgruppe = Thio-aldehydgruppe usw. .	$-C=S$
5	Methylen-aminogruppe (= am C abgesättigte Azomethingruppe)	$-N=C<^{R}_{R}$
6	Imid-aminogruppe (= einseitig abgesättigte Azogruppe)	$-N=N-R$

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Nr.	Name	Symbol
7	Oxo-aminogruppe = Nitrosogruppe	$-N=O$
8	Di-oxo-aminogruppe[1]) = Nitrogruppe	$-\overset{O}{\overset{\|}{N}}=O$
9	Thio-aminogruppe	$-N=S$
10	(Oxo-imido)-aminogruppe } = einseitig abgesättigte Azoxygruppe	$-N=\overset{O}{\overset{\|}{N}}-R$
11	Imido-(oxo-amino)-Gruppe } = einseitig abgesättigte Azoxygruppe	$-\overset{O}{\overset{\|}{N}}=N-R$
12	Oxo-mercapto- (bzw. Oxo-alkyl-mercapto)-Gruppe	$-\overset{R}{S}=O$
13	Di-oxo-mercapto- (bzw. Di-oxo-alkyl-mercapto)-Gruppe	$-\overset{R}{\overset{\diagdown}{S}}\overset{O}{\overset{\diagup}{\|}}=O$
14	Jodosogruppe	$-J=O$
15	Jodogruppe	$-\overset{O}{\overset{\|}{J}}=O$

Hervorzuheben ist aus den beiden Tabellen besonders die Tatsache, daß die Vinylgruppe sowohl den Chromophoren wie den Auxochromen zugehörig ist. Ferner sei darauf hingewiesen, daß durch systematische Vereinigung je eines der obigen Chromophore mit einer zweiwertigen ungesättigten Gruppe — insbesondere der Vinylen- bzw. Poly-vinylen-gruppe $\left(-\overset{H}{C}=\overset{H}{C}-\text{ bzw. }-(\overset{H}{C}=\overset{H}{C})_n-\right)$ — eine Fülle zusammengesetzter ebenfalls einwertiger Chromophore entstehen, wie z. B. die Di-vinylgruppe: $-CR=CR-CR=C(R)_2$ oder die Oxomethyl-vinylgruppe: $-CH=CH-CH=O$ usw. Ein besonders wichtiger Fall einer derartigen Kombination liegt in der Phenylgruppe vor, die indessen ebensogut als zusammengesetztes Auxochrom angesehen werden könnte. Durch gegenseitige Absättigung der einfachen bzw. zusammengesetzten

[1]) Bei der Namengebung wird vorausgesetzt, daß eine Oxo- bzw. Imido- bzw. Thiogruppe sowohl an Stelle von zwei H-Atomen einer anderen Gruppe treten, wie in dieser zwei schlummernde Valenzen absättigen kann.

Chromophore ergeben sich die von Witt als „Chromogene“ bezeichneten Substanzen. (Für das folgende kann indessen dieser Begriff sowie der eines zusammengesetzten Chromophors entbehrt werden.)

Kehren wir zur Betrachtung der Formel III zurück, so lassen sich also innerhalb derselben sämtliche Gruppen der Reihe A von Tabelle 1 in beliebiger Weise mit solchen der Reihe B verknüpfen. Dadurch ergeben sich zahlreiche Einzeltypen von Polymethinverbindungen, von denen verschiedene, wie z. B. IV und V, im Verhältnis der Tautomerie zueinander stehen.

IV. $HO-\underset{2n-1}{\overset{R}{(C)}}=N-R$ V. $R-\overset{H}{N}-\underset{2n-1}{\overset{R}{(C)}}=O$.

Alle diese Typen kann man sich auch folgendermaßen entstanden denken: Eine beliebige der vom Methyl ableitbaren einwertigen chromophoren Gruppen (Nr. 1—4 von Tab. 2) wird mit einer auxochromen Gruppe ($\overset{I}{Gr}$) abgesättigt, wobei eine Verbindung VI (s. folg. S.) entsteht, die sich sozusagen als Ahnherr einer Folge von Farbstoffgenerationen ansehen läßt, welche durch sukzessive streptostatische Einfügung von Vinylengruppen zwischen Methin- (bzw. Polymethin-)Gruppe und Auxochrom ($\overset{I}{Gr}$) entstehen. Diese im Verhältnis der „Vinylenhomologie“ zu einander stehenden Generationen von Verbindungen entsprechen der Formel III, falls für H am Methin allgemein R gesetzt wird. Zu bezeichnen sind sie als Mono-, Tri-, Penta-, Hepta- usw. -Methinverbindungen. Als Beispiel möge die nachstehende Reihe von „Vinylen Homologen“ dienen:

1. $\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>\!N-\overset{H}{C}=N-R$, Amidine

2. $\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>\!N-\overset{H}{C}=\overset{H}{C}-\overset{H}{C}=N-R$, Anil-anilide des β-Oxyacroleins

3. $\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>\!N-\overset{H}{C}=\overset{H}{C}-\overset{H}{C}=\overset{H}{C}-\overset{H}{C}=N-R$.

Anil-anilide der tautomeren Form des Glutacon-dialdehyds

Theoretisch lassen sich übrigens solche Polymethinderivate auch so aufbauen, daß man eine chromophore Gruppe der vorhin genannten Art erst mit der auxochromen Vinylgruppe

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Nr.	Name	Symbol
7	Oxo-aminogruppe = Nitrosogruppe	$-N{=}O$
8	Di-oxo-aminogruppe[1]) = Nitrogruppe	$-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{N}{=}O$
9	Thio-aminogruppe	$-N{=}S$
10	(Oxo-imido)-aminogruppe } = einseitig abgesättigte Azoxygruppe	$-N{=}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{N}-R$
11	Imido-(oxo-amino)-Gruppe } = einseitig abgesättigte Azoxygruppe	$-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{N}{=}N-R$
12	Oxo-mercapto- (bzw. Oxo-alkyl-mercapto)-Gruppe	$-\overset{\displaystyle R}{S}{=}O$
13	Di-oxo-mercapto- (bzw. Di-oxo-alkyl-mercapto)-Gruppe	$-\overset{\displaystyle R\diagdown\diagup O}{S}{=}O$
14	Jodosogruppe	$-J{=}O$
15	Jodogruppe	$-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{J}{=}O$

Hervorzuheben ist aus den beiden Tabellen besonders die Tatsache, daß die Vinylgruppe sowohl den Chromophoren wie den Auxochromen zugehörig ist. Ferner sei darauf hingewiesen, daß durch systematische Vereinigung je eines der obigen Chromophore mit einer zweiwertigen ungesättigten Gruppe — insbesondere der Vinylen- bzw. Poly-vinylengruppe $\left(-\overset{\displaystyle H}{C}{=}\overset{\displaystyle H}{C}- \text{ bzw. } -(\overset{\displaystyle H}{C}{=}\overset{\displaystyle H}{C})_n-\right)$ — eine Fülle zusammengesetzter ebenfalls einwertiger Chromophore entstehen, wie z. B. die Di-vinylgruppe: $-CR{=}CR-CR{=}C(R)_2$ oder die Oxomethyl-vinylgruppe: $-CH{=}CH-CH{=}O$ usw. Ein besonders wichtiger Fall einer derartigen Kombination liegt in der Phenylgruppe vor, die indessen ebensogut als zusammengesetztes Auxochrom angesehen werden könnte. Durch gegenseitige Absättigung der einfachen bzw. zusammengesetzten

[1]) Bei der Namengebung wird vorausgesetzt, daß eine Oxo- bzw. Imido- bzw. Thiogruppe sowohl an Stelle von zwei H-Atomen einer anderen Gruppe treten, wie in dieser zwei schlummernde Valenzen absättigen kann.

Chromophore ergeben sich die von Witt als „Chromogene“ bezeichneten Substanzen. (Für das folgende kann indessen dieser Begriff sowie der eines zusammengesetzten Chromophors entbehrt werden.)

Kehren wir zur Betrachtung der Formel III zurück, so lassen sich also innerhalb derselben sämtliche Gruppen der Reihe A von Tabelle 1 in beliebiger Weise mit solchen der Reihe B verknüpfen. Dadurch ergeben sich zahlreiche Einzeltypen von Polymethinverbindungen, von denen verschiedene, wie z. B. IV und V, im Verhältnis der Tautomerie zueinander stehen.

IV. $HO-(\overset{R}{C})_{2n-1}=N-R$ V. $R-N-(\overset{H\ R}{C})_{2n-1}=O$.

Alle diese Typen kann man sich auch folgendermaßen entstanden denken: Eine beliebige der vom Methyl ableitbaren einwertigen chromophoren Gruppen (Nr. 1—4 von Tab. 2) wird mit einer auxochromen Gruppe ($\overset{I}{Gr}$) abgesättigt, wobei eine Verbindung VI (s. folg. S.) entsteht, die sich sozusagen als Ahnherr einer Folge von Farbstoffgenerationen ansehen läßt, welche durch sukzessive streptostatische Einfügung von Vinylengruppen zwischen Methin- (bzw. Polymethin-)Gruppe und Auxochrom ($\overset{I}{Gr}$) entstehen. Diese im Verhältnis der „Vinylenhomologie“ zu einander stehenden Generationen von Verbindungen entsprechen der Formel III, falls für H am Methin allgemein R gesetzt wird. Zu bezeichnen sind sie als Mono-, Tri-, Penta-, Hepta- usw. -Methinverbindungen. Als Beispiel möge die nachstehende Reihe von „Vinylen Homologen“ dienen:

1. $\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>\!N-\overset{H}{C}=N-R$, Amidine

2. $\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>\!N-\overset{H\ H\ H}{C=C-C}=N-R$, Anil-anilide des β-Oxyacroleins

3. $\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>\!N-\overset{H\ H\ H\ H\ H}{C=C-C=C-C}=N-R$.

Anil-anilide der tautomeren Form des Glutacon-dialdehyds

Theoretisch lassen sich übrigens solche Polymethinderivate auch so aufbauen, daß man eine chromophore Gruppe der vorhin genannten Art erst mit der auxochromen Vinylgruppe

absättigt und in diese dann an Stelle eines endständigen Wasserstoffatoms eine andere auxochrome Gruppe eintreten läßt, was entweder unmittelbar geschehen kann — wobei ein Monovinylenhomologes der Grundsubstanz VI entsteht — oder erst nach vorausgegangener wiederholter substituierender Einführung einer oder mehrerer Vinylgruppen — in welchem Falle Polyvinylen-Homologe resultieren.

VI. $\overset{\text{I}}{(\text{Gr})}-\overset{\text{R}}{(\text{C})}=\overset{\text{II}}{(\text{Gr})}$,

VIIa. $\overset{\text{II}}{(\text{Gr})}=\overset{\text{R}}{\text{C}}-\overset{\text{H}}{(\text{C}}=\overset{\text{H}}{\text{C})}-\text{H}$,

VIIb. $\overset{\text{II}}{(\text{Gr})}=\overset{\text{R}}{\text{C}}-\overset{\text{R}}{(\text{C}}=\overset{\text{R}}{\text{C})_n}-\text{H}$; $n = 1, 2, 3 \ldots$

Die hierbei angenommenen Zwischenverbindungen VIIa bzw. VIIb, die an sich schon der Formel III entsprechen, gehören dann rein formal in die Kategorie der oben erwähnten Wittschen Chromogene.

Besonders wichtige Fälle des Grundtypus III einer Polymethinverbindung sind nun diejenigen, wo jeweils die Gruppen 1 und 1a, 2 und 2a der Tabelle 1 miteinander kombiniert sind. Ihnen entsprechen die Formeln VIII bis XI:

VIII. $\begin{matrix}\text{R}\\\text{R}\end{matrix}\!\!>\!\text{N}-\underset{2n-1}{(\text{C})}=\text{N}-\text{R}$,

IX. $\text{R}-\text{O}-\underset{2n-1}{(\text{C})}=\text{O}$,

X. $\text{R}-\text{S}-\underset{2n-1}{(\text{C})}=\text{S}$,

XI. $\left(\begin{matrix}\text{R}\\\text{R}\end{matrix}\!\!>\!\text{C}=\text{C}\right)-\underset{2n-1}{(\text{C})}=\text{C}\!<\!\begin{matrix}\text{R}\\\text{R}\end{matrix}$.

In den Anfangsgliedern von VIII erkennt man die Amidine, in denen von IX die Carbonsäuren und deren Ester, in denen von X die den vorigen entsprechenden Thioverbindungen, in denen von XI die einfachsten „konjugierten" Kohlenwasserstoffe.

II. Ableitung der „Konjunktions-Formel" für die Polymethinfarbstoffe auf Grund der Halochromie-Erscheinungen.

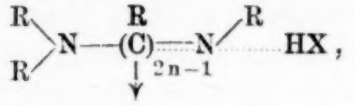
Die Substanzenreihen VIII bis XI sind sämtlich dadurch charakterisiert, daß sie mit Zunahme von n in steigendem Maße die Eigenschaft der „Halochromie" aufweisen, wobei dieser Begriff zunächst nur im ursprünglichen Baeyerschen Sinne[1]) gebraucht sei; d. h. sie können durch additionelle Auf-

[1]) Ber. 35, 1190 (1902).

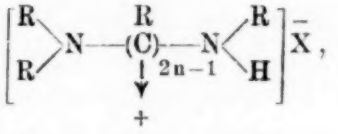
nahme von Säuren in tieferfarbige Salze übergehen, so daß sie selbst als Anhydrofarbbasen erscheinen.

Greift man zwecks näherer Erkenntnis der bei diesen Halochromie-Erscheinungen sich abspielenden Vorgänge den wichtigsten der obigen Typen — VIII — heraus, so läßt sich ein von ihm derivierendes Farbsalz zunächst in der bekannten Pfeifferschen Darstellungsweise[1]) durch das Bild XII (X = Säureanion) wiedergeben, worin ausgedrückt ist, daß durch die Addition von HX an die Imidogruppe Affinitätsbeträge an der benachbarten Methingruppe frei werden. Da aber X in den Farbsalzen ionogen gebunden ist — sie leiten ja den elektrischen Strom —, so muß es in der zweiten Sphäre angenommen und die Formel gemäß XIII mit komplexem Kation geschrieben werden, dessen positive Ladung zunächst auf der der ursprünglichen Imidogruppe unmittelbar benachbarten Methingruppe angenommen werden kann.

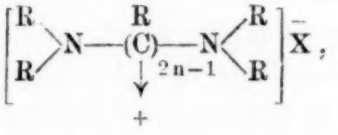
XII.



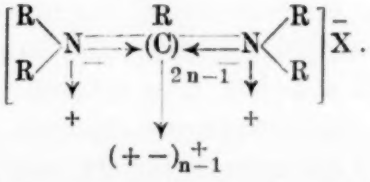
XIII.



XIV.



XV.



In der Formel XIII kommt bereits eine wichtige Tatsache zum Ausdruck: daß nämlich bei der Addition von HX — aber natürlich auch bei der ganz analog zu deutenden Anlagerung von RX (Halogenalkyl usw.), die beispielsweise zu Substanzen XIV führen würde — die beiden Enden des mit $\bar{X}$ hetero-

[1]) P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen (S. 65 ff.), Stuttgart 1922; ferner Ann. Chem. **412**, 256 (1912).

polar verbundenen Systems gleichartige Funktionen sowohl diesem $\overline{X}$ wie der zentralen Polymethingruppe gegenüber bekommen. Aus einer als Bestandteil eines Chromophors auffaßbaren Gruppe der Reihe B von Tabelle 1 ($\overset{II}{Gr}$) — im vorliegenden Falle aus einer Imidogruppe — ist hierbei eine solche der Reihe A, d. h. ein Auxochrom ($\overset{I}{Gr}$) — nämlich eine Aminogruppe — geworden. Auxochrome Gruppen sind nun ganz allgemein — worauf besonders H. Kauffmann von jeher nachdrücklich hingewiesen hat — befähigt, gegebenenfalls über die Normalwertigkeit ihres Zentralatoms hinaus gleiche Mengen postiver und negativer Nebenvalenz zu betätigen. Mit anderen Worten: sie besitzen den Charakter von „Dipolen". Decker[1]), v. Auwers[2]) und andere Forscher haben diese Auffassung durch den Nachweis gestützt, daß die Auxochrome allgemein in Konjugation zu den Doppelbindungen ungesättigter Gruppen treten können, genau so wie dies Thiele bekanntlich für die Vinylgruppe zuerst angenommen hat. (In der Tabelle 1 ist dies ja auch dadurch zum Ausdruck gekommen, daß Vinyl unter die übrigen auxochromen Gruppen eingereiht worden ist.)

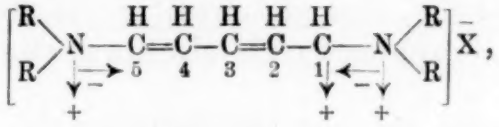
Formelbild XIV ist also weiter auszumalen in Bild XV. Hier sind im Kation neben einer überschüssigen positiven Ladung, die das Ion charakterisiert, stets n + 1 elektrische Dipole erkennbar. Denn mit dem Anwachsen von n, d. h. mit der streptostatischen Einfügung von Vinylengruppen, kommt mit jeder dieser Gruppen ein neuer Dipol zu den vorhandenen Dipolen hinzu, wie am Beispiel des Pentamethinfarbstoffes XVI (= Ia) gezeigt werde, wo n = 3 ist. Hier müssen ja an den C-Atomen der beiden strepto-Vinylengruppen dadurch abwechselnd positive und negative Ladungen induziert werden, daß die Plusladung von C_1 ein Valenzelektron von C_3 auf C_2 heranzieht, was wiederum zur Folge haben muß, daß ein Elektron von C_5 nach C_4 abgestoßen wird.

Für die gegenseitige Zuordnung der so entstandenen positiven und negativen Ladungen zu den oben erwähnten Dipolen ergeben sich nun verschiedene Möglichkeiten und

[1]) Ber. **38**, 2495 (1905). [2]) Ber. **47**, 1284 (1917).

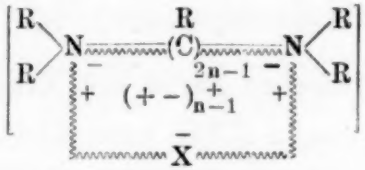
damit auch ein Wechsel der Lokalisierung jener überschüssigen positiven Ladung, die mit der negativen des Anions im elektrostatischen Gleichgewicht steht. Auf diese Weise kommt ein System „fließender heteropolarer Bindungen“ zustande, das unter Benutzung der Wellenlinie, des bekannten Symbols für die Baeyersche „Carboniumvalenz“, zweckmäßig so wie in Formel XVII zu versinnbildlichen ist, die sich zunächst nur auf das spezielle Beispiel des obigen Pentamethinfarbstoffes XVI bzw. Ia (S. 2) bezieht, aber natürlich leicht gemäß Formel XVIII verallgemeinert werden kann.[1])

XVI.

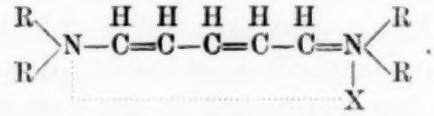


XVII.

XVIII.



XIX.



Hierbei ist das Anion (das bekanntlich durch Auffüllung der äußersten Achterschale von X durch ein Elektron entstanden zu denken ist) zwischen die Enden des kationischen Systems eingeschaltet; es „konjugiert“ sie, wodurch ein geschlossener Ring von Dipolen entsteht. Die Formeln XVII

[1]) Solche Formulierungen sind schon vor vielen Jahren von Gebhard (dies. Journ. [2] **84**, 561 (1910) und dem Verf. (dies. Journ. [2] **88**, 207 (1912) benutzt worden. Sie lassen sich — was hier zunächst nicht weiter ausgeführt werden kann — auch mit der noch tiefer in die Materie eindringenden, sehr instruktiven Formulierungsweise chemischer Verbindungen in Einklang bringen, die neuerdings Er. Müller [Z. f. Elektr. **31**, 46, 143 (1925)] näher auseinandergesetzt hat.

bzw. XVIII sind daher weiter nichts als ein verfeinerter Ausdruck der Schreibweise von Hantzsch (vgl. z. B. Formel XIX) für derartige „Konjunktionsverbindungen“.[1])

Die Dipolring-Formeln XVII bzw. XVIII haben den Vorzug, die virtuelle Tautomerie (im Sinne v. Pechmanns[2]), die derartigen Farbsalzen eigentümlich ist, und die es bedingt, daß selbst bei Verschiedenheit der Substituenten R an den Auxochromen die Farbsalze in Lösung doch identisch sind, viel besser zu erklären, als es die unsymmetrischen Formeln XIX bzw. Ia tun. Ferner sind sie der einfachste bildliche Ausdruck für die von Hantzsch[3]) mit zahlreichen Beispielen belegte wichtige Tatsache, daß gleichzeitig nie mehr als zwei auxochrome Gruppen durch ein einwertiges Ion konjugiert sind.

Endlich geben sie auch die Erklärung für die bekannte Erfahrung, daß innerhalb von C-Konjunktionsketten Additions- bzw. Substitutionsreaktionen sich nur schwierig vollziehen, worauf ebenfalls Hantzsch[4]) neuerdings wieder besonders hingewiesen hat, indem er von einer „Maskierung der Äthylen-Reste innerhalb des Carboniumkomplexes“ spricht.

III. Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution.

Jene Feinstrukturformeln XVII bzw. XVIII haben aber noch einen weiteren Vorzug: sie vermögen durch die in ihnen enthaltenen Wellenlinien sozusagen schon bildlich den eigenartigen „Chromozustand“[5]) anzudeuten, der sich in dem Molekül als Folge der kontinuierlich vor sich gehenden Verschiebung von Valenzelektronen innerhalb der Kette — es handelt sich um die „gelockerten Valenzelektronen“ Starks —

[1]) Man kann z. B. von der Zustandsformel XVII sehr leicht wieder auf die übliche (unzulängliche) Strukturformel Ia (S. 2) bzw. XIX zurückkommen, wenn man unter den Wellenlinien Teilbeträge von Affinität versteht, die sich an ein und demselben Atom zu einer Valenzeinheit addieren. Läßt man im Grenzfall die eine der beiden Wellenlinien jeweils gleich Null werden, so resultiert die alte Strukturformel.

[2]) Ber. 28, 876 (1895).

[3]) Ber. 52, 439, 515 (1919); 56, 2043 (1923).

[4]) Ber. 55, 960 (1922).

[5]) Vgl. W. Ismailsky, a. a. O., ferner Ж 47, 63; Chem. Zentralbl. 1916, I, 704.

einstellt. Je größer die Anzahl der als Kettenglieder fungierenden Methingruppen ist, je vielseitiger und ausgedehnter also mit anderen Worten die Übereinanderlagerung der Kraftfelder jener Valenzelektronen ist, desto mehr müssen sich auch die Elektronen selbst in ihren Schwingungen gegenseitig beeinträchtigen, d. h. desto kleiner müssen ihre Frequenzen werden. Es können dann nur Lichtstrahlen von sukzessive geringer werdender Schwingungszahl jeweils gerade diejenigen Energiemengen zur Verfügung stellen, welche die betreffenden Elektronen in äußere Quantenbahnen zu befördern vermögen, d. h. die Absorption des Lichtes muß mit zunehmender Länge der Konjunktionskette nach den Gebieten längerer Wellen hin verschoben werden, was in der Tat regelmäßig zu beobachten ist.

Man kann auf Grund dieser Erwägungen sogar voraussagen, daß die streptostatische Verlängerung der Kette um je einen Vinylen-Dipol im allgemeinen einen nicht ganz konstanten Effekt der Verschiebung des Absorptions-Maximums zur Folge haben wird. In kurzen Konjunktionssystemen muß eine solche Vinylengruppe, da es sich hierbei um räumliche Fernwirkungen ihrer positiven und negativen Ladungen handelt, relativ stärker wirken, als in längeren. Bei systematischen Untersuchungen, die ich in zahlreichen, bisher nur zu einem geringen Teile veröffentlichten[1]) Arbeiten meiner Schüler habe durchführen lassen, hat sich das im großen und ganzen immer wieder bestätigt, mögen auch in einzelnen Fällen Substituenten und sonstige konstitutionelle Einflüsse, insbesondere sterischer Art, gewisse Störungen bedingen. So entspricht dem Übergang gewisser Verbindungen der allgemeinen Formel XVIII (n = 1) zu solchen der Formel XVIII (n = 2) eine durchschnittliche positive Absorptionsverschiebung um rund 108 $\mu\mu$, dem Übergang von XVIII (n = 2) zu XVIII (n = 3) eine solche von nur rund 100 $\mu\mu$.[2])

Man kann sich jetzt ein Bild davon machen, wie es kommt, daß die Anfangsglieder der vinylenhomologen Reihe XVIII (und der isologen Reihen) zunächst gewissermaßen nur embryo-

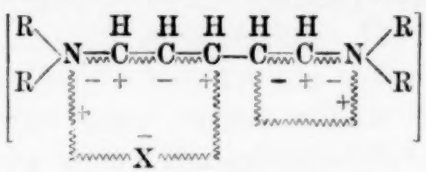
---

[1]) Vgl. z. B. meine jüngste Publikation Ber. 58, 2559 (1925).
[2]) Näheres wird später mitgeteilt werden.

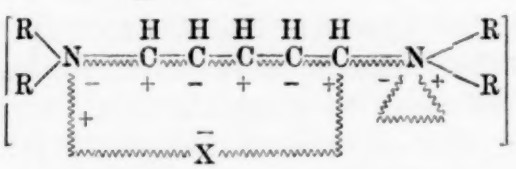
nale Farbstoffe darstellen, die sich erst mit der Zunahme an Vinylengruppen immer mehr zu richtigen Farbstoffen auswachsen, indem sie nicht nur tieferfarbig und stärker absorbierend werden, sondern auch, entsprechend der Vergrößerung des Moleküls durch die ungesättigten Vinylengruppen, im festen Zustande (der für die Färberei von Bedeutung ist) immer mehr Oberflächenenergie bekommen. Sind sie dann noch — was besonders bei Ammoniumverbindungen zutage tritt — hinreichend hydrolysebeständig, so resultieren schließlich praktisch verwendbare Farbstoffe, die das Färben quellbarer Gele unmittelbar aus wäßriger Flotte heraus ermöglichen.

In den Formeln XVII bis XIX erscheint das Anion $\bar{X}$ willkürlich zwischen die positiven Enden des Systems eingeschaltet. Zweifellos stellt der so entstehende Kreis von Dipolen das Hauptkonjunktions-System dar. Da aber $\bar{X}$, das ja als Ion beweglich ist, natürlich zwei beliebige Plusstellen zu konjugieren vermag, so wird es daneben auch zur Ausbildung kürzerer Systeme, etwa — falls wiederum die Pentamethinfarbstoffe XVII als Beispiel herangezogen werden — der in XXa und XXb versinnbildlichten, kommen können.

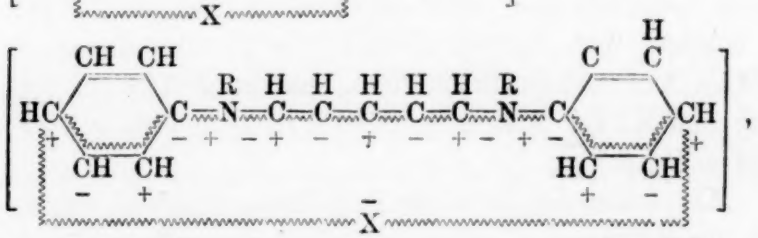
XX a.



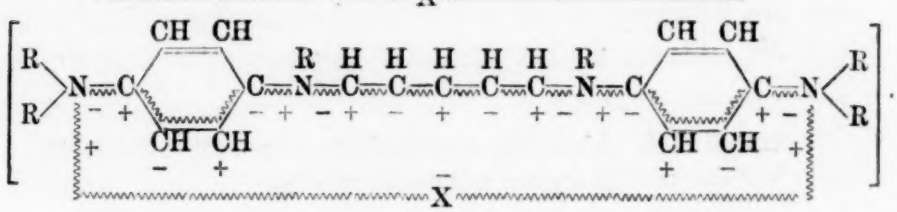
XX b.



XX c.



XX d.



Ist ferner eines der Radikale R in XVII ein Aryl, so werden natürlich auch dessen Doppelbindungen, d. h. seine Dipole, mit den benachbarten Stickstoff-Dipolen in Beziehung treten können; allerdings nur zu einem relativ geringen Grade, weil ja das harmonische System eines Benzolkerns äußeren Einflüssen nicht so leicht zugänglich ist, wie das einer offenen konjugierten Kette. Immerhin werden längere Konjunktions-Systeme, wie das in XXc dargestellte, stets eine gewisse Rolle spielen, deren Bedeutung zunehmen muß, wenn p- bzw. o-ständige Auxochrome die Hinüberleitung der Konjunktion auf den Benzolkern durch die von ihnen ausgehenden Zugkräfte begünstigen (vgl. XXd).

Was nun das Zustandekommen der spezifischen Lichtabsorption einer solchen Verbindung XVII betrifft, so darf man sich wohl vorstellen, daß jedes der oben erwähnten „Nebenkonjunktionssysteme" bis zu einem gewissen Grade an der Farberzeugung mit beteiligt ist, denn gerade so wie nach der kinetischen Gastheorie in einem bestimmten Gase Moleküle mit den verschiedensten Geschwindigkeiten vorhanden sind, aus denen eine charakteristische mittlere Gasgeschwindigkeit resultiert, geradeso wird auch ein Farbsalz, wie XVII bzw. XVIII, in molekulardispersem Zustand, d. h. in Lösung[1]), einen gewissen (großen) Prozentsatz an Molekülen mit dem Hauptkonjunktions-System XVII, daneben aber auch noch geringere Prozentsätze an Molekülen enthalten, bei denen sich die in XXa bis XXd dargestellten sowie andere ähnliche, längere oder kürzere Nebenkonjunktionssysteme mit mehr oder weniger umfangreichen Dipol-Kreisen ausgebildet haben.

Eine Farbstofflösung ist danach als ein kompliziertes Gleichgewicht der verschiedensten Energie-Isomeren aufzufassen, von denen jedes nach den eben gemachten Ausführungen über das Zustandekommen der Lichtabsorption und über die Rolle der Länge des Konjunktions-

[1]) Alle hier gemachten Ausführungen über „Farbe und Konstitution" beziehen sich nur auf den monomolekularen Zustand; sie gelten also nur für gelöste (bzw. gasförmige) Substanzen, in viel geringerem Grade für flüssige und noch weniger für feste Körper.

Systems eine oder mehrere bestimmte Absorptionsbanden besitzen muß. In ihrer Gesamtheit repräsentieren diese Einzelbanden das Absorptionsspektrum des Farbstoffes, wie es sich in den Absorptions- bzw. Extinktionskurven ausdrückt. Ihre Übereinanderlagerung wird ein Maximum (oder mehrere Maxima) zur Folge haben. Je häufiger in dem Gleichgewicht Moleküle mit langem Konjunktions-System vorkommen, um so mehr werden die im langwelligeren Teile des Spektrums gelegenen Absorptionsbanden das Übergewicht bekommen; um so mehr wandern dann auch die Resultanten der Absorptionsmaxima, d. h. die experimentell zu beobachtenden Maxima der betreffenden Substanzen, nach Rot hin und bei um so geringeren Konzentrationen bzw. Schichtdicken sind sie noch bemerkbar. In vinylenhomologen Reihen wird eine allgemeine Familienähnlichkeit der Absorptionskurven herrschen müssen, die um so mehr in die Erscheinung tritt, je öfter dieselben Einflüsse, d. h. Zwischenschaltung von Vinylengruppen, vorher zur Auswirkung gelangt sind. Tatsächlich ähneln sich, wie an einem recht großen Material festgestellt wurde, diese Kurven immer mehr[1]), je länger die Polymethinkette ist.

Wenn also nach Vorstehendem eine Farbstofflösung ein kompliziertes Gleichgewicht zwischen weniger farbigen und farbigeren Formen darstellt (man kann in ihnen die „Chromoisomeren“ von Hantzsch wieder erkennen), so muß dieses Gleichgewicht auch temperaturvariabel sein und zwar — nach dem Prinzip des beweglichen Gleichgewichts — in dem Sinne, daß durch Temperatursteigerung der endotherme Vorgang, der im vorliegenden Falle doch nur die energieverbrauchende Ausbildung längerer Konjunktions-Systeme sein kann, begünstigt wird. Die Molekülschwingungen werden durch die Wärmezufuhr ja immer lebhafter, die Ionenbeweglichkeiten immer größer, so daß relativ häufiger auch entferntere Stellen im Molekül zur Konjunktion gebracht werden. Der Farbton muß also dann eine positive Verschiebung erfahren. In der Tat sind solche Verschiebungen schon recht oft beobachtet worden (u. a. auch von mir gemeinsam mit W. Ismailski im Falle

[1]) Vgl. z. B. meine vor kurzem erschienene Abhandlung in Z. f. angew. Chem. 38, 743 (1925).

der N-Arylpyridiniumsalze[1]), während andererseits auch zahlreiche Beobachtungeu über die Abnahme der Farbintensität und die Entstehung negativer Farbeffekte parallel mit der Temperaturerniedrigung vorliegen.

Auch die Tatsache, daß sich fast alle Farbsalze vom Perchlorat angefangen über das Chlorid, das Bromid zum Jodid hin — wenn auch nicht sehr stark, so doch immerhin merklich — vertiefen, läßt sich erklären, wenn man bedenkt, daß das Jodion in einer räumlich viel ausgedehnteren Schale das die Ladung bedingende Elektron trägt als ein Brom- oder Chlorion bzw. der Sauerstoff des Perchlorations; jenes wird also auch viel eher weiter auseinanderliegende Plus-Stellen des Kations konjugieren können.

IV. Weitere Einteilung der Polymethinfarbstoffe.

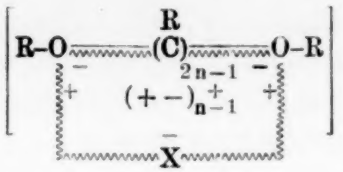
Die früheren Erörterungen haben sich zunächst nur auf das willkürlich herausgegriffene Beispiel der Halochromie von Substanzen der Formel VII (d. h. auf die Halochromie von Amidinen und ihren Vinylen-Homologen und im speziellen von Pentamethinderivaten) bezogen. Wir sind dabei zur Ableitung der wichtigen Konjunktionsformel XVII (bzw. XVIII) (S. 11) gekommen, deren Diskussion ihre Zweckmäßigkeit ergeben haben dürfte. Die Formel stellt nach ihrer Hauptkonjunktion ein komplexes Ammoniumsalz dar.

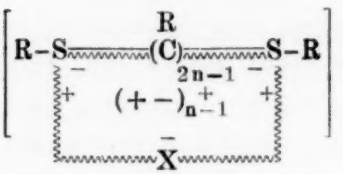
Überträgt man nunmehr die dort entwickelten Anschauungen cum grano salis auf die Polymethinabkömmlinge IX, X und XI (S. 8), so ergeben sich analoge Reihen von Konjunktionsverbindungen, nämlich XXI, XXII, XXIII, welche Oxonium-, Thionium- und Carboniumsalze darstellen, soweit man lediglich ihre Hauptkonjunktions-Systeme in Betracht zieht.[2])

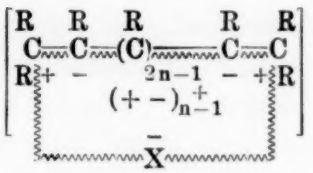
---

[1]) Vgl. W. Ismailski, Ж. **50**, 190 (1918); **52**, 303 (1920); Chem. Zentralbl. **1923**, III, 1357.

[2]) Nähere Ausführungen über diese isologen Reihen, insbesondere über den Zusammenhang der „Konjunktionssalze" (echten Salze) mit Pseudosalzen und Pseudobasen, bei denen nur homöopolare Bindungen in Frage kommen — ich denke hierbei etwa an die Verhältnisse beim Triphenylcarbinol und seinen Salzen —, müssen für später vorbehalten bleiben.

XXI. 

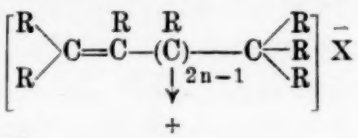
XXII.  R = H, Alk, Ar,

XXIII.[1] 

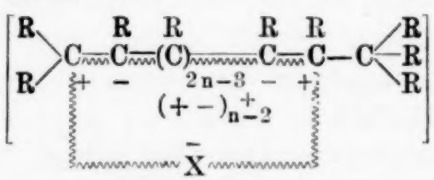
Ganz allgemein können demnach durch Einwirkung von Säuren (oder auch von Halogenalkylen) auf die als Ausgangspunkt für unsere Betrachtungen genommenen Verbindungen der Formel III (S. 4) Oniumsalze entstehen. Die hierbei auftretenden Farberscheinungen (im weiteren Sinne, wonach auch die Absorption im angrenzenden Ultraviolett und Ultrarot mit einbezogen ist) seien deshalb „Oniumhalochromie“ genannt. Die Farbsalze selbst sind „oniumhalochrome Substanzen“.

---

[1]) Bei der systematischen Ableitung dieser Formel analog der von XVIII, XXI und XXII kommt man über die Formel:



zunächst zu der Formel:



da man sich ja zwei Methine von der zentralen Polymethingruppe „borgen“ muß, um an beiden Enden des Systems eine auxochrome Vinylgruppe zu haben. Die so erhaltene Formel läßt sich aber ohne weiteres in das einfachere Gewand von XXIII kleiden.

Nun wurde im Anfang von Kapitel I schon angedeutet, daß die Verbindungen der allgemeinen Formel III unter Umständen auch mit Alkalien Salze liefern könnten, die Polymethinfarbstoffe darstellten. Erläuternd sei hierzu bemerkt, daß dies nur für diejenigen Fälle von III gilt, wo $\overset{I}{(Gr)}$ eine solche auxochrome Gruppe der Reihe A von Tabelle 1 (S. 4) bedeutet, bei der mindestens eines der Radikale R im Symbol ein Wasserstoffatom darstellt. Es kommen also hier nur die in Tabelle 3 zusammengestellten Auxochrome in Frage.

Tabelle 3.

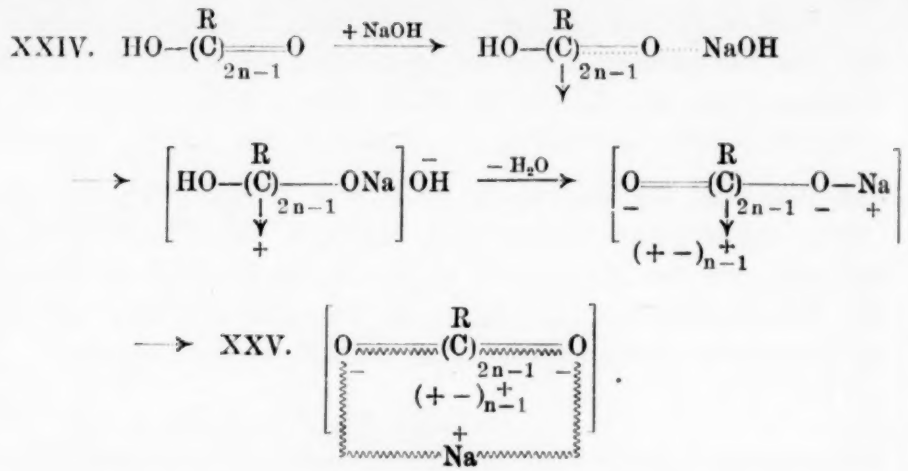
Nr.	Bezeichnung	Symbol
1	Primäre und sekundäre Aminogruppe	$\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\!\!>\!N-$
2	Hydroxylgruppe	H—O—
3	Mercaptogruppe	H—S—
4	Methylgruppe[1])	$\begin{matrix}H\\H-C-\\H\end{matrix}$ bzw. $\begin{matrix}R\\H-C-\\R\end{matrix}$

Die Kombination dieser Gruppen innerhalb der Formel III mit solchen der Reihe B der Tabelle 1 ergibt vinylenhomologe Reihen von Polymethinverbindungen, die sämtlich als mehr oder minder starke Säuren fungieren können. Als wichtigstes Beispiel sei hier nur die mit den einbasischen Carbonsäuren beginnende Reihe (XXIV) besprochen:

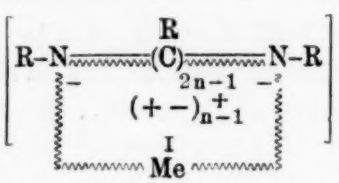
Im Falle, daß R = H ist, sind die drei ersten Glieder dieser Reihe bekannt, nämlich: 1. Ameisensäure, 2. β-Oxyakrolein = tautomere Form des Malondialdehyds und 3. 5-Oxy-pentadien-al-(1) = tautomere Form des Glutacon-dialdehyds.

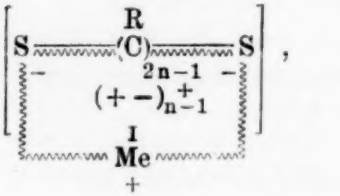
Man kann sich die Einwirkung von Alkalien auf derartige Substanzen zunächst grundsätzlich in der gleichen Weise vor sich gehend denken, wie die von Säuren (HX), was in nachstehendem Reaktions-Schema zum Ausdruck kommt:

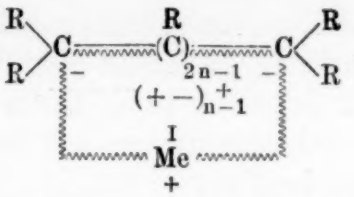
[1]) Vgl. hierzu meine Bemerkung auf S. 5.

XXIV. 

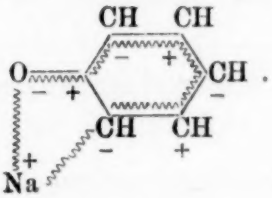
Natürlich kann man aber den Salzbildungsvorgang auch so auffassen, daß ein Hydroxylion des Alkalis an das Sauerstoffatom der Hydroxylgruppe der Verbindung XXIV seine negative Ladung unmittelbar abgibt, wodurch sich undissoziiertes Wasser bildet, während andererseits wiederum ein System von abwechselnd positiven und negativen Ladungen in der anschließenden Kohlenstoffkette induziert wird, das an den Enden negative Ladungen aufweist. Dadurch kann es mit dem von vornherein in der zweiten Sphäre befindlichen Kation zu einem geschlossenen Dipolkreise zusammentreten, der ein Hauptkonjunktions-System (XXV) darstellt, welches bei gleichem n ein formales Gegenstück zu dem der oniumhalochromen Verbindungen XXI bildet. In analoger Weise kann man die Gegenstücke zu XVIII (S. 11), XXII und XXIII in Gestalt der Metallsalze XXVI, XXVII und XXVIII ableiten.

XXVI. 

XXVII. 

XXVIII. 

Alle diese Salze können, da sie Abkömmlinge organischer Säuren sind, als „Acisalze“ bzw. als „acihalochrome Substanzen“ bezeichnet werden. XXV wäre dann ein Oxaci-, XXVI ein Imidaci-, XXVII ein Thiaci- und XXVIII ein Carbacisalz. Natürlich sind auch „gemischte“ Acisalze, z. B. (Imidaci–Oxaci-) oder die wichtigen (Oxaci–Carbaci-)Salze denkbar, für welch' letztere als konkretes Beispiel das Phenolnatrium mit seinem längsten Konjunktionssystem angeführt sei:

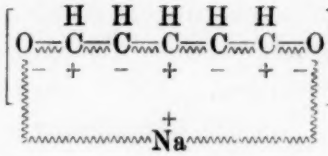


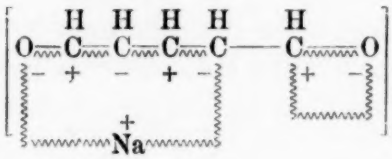
Sie alle enthalten innerhalb der Konjunktionskette des komplexen Anions neben der überschüssigen negativen Ladung nur n elektrische Dipole, während die korrespondierenden Oniumverbindungen, wie erwähnt, im Kation deren n + 1 aufweisen.

Selbstverständlich werden auch bei den Acisalzen Nebenkonjunktions-Systeme eine ähnliche Bedeutung besitzen wie bei den Parallelreihen der Oniumsalze. Während es sich bei letzteren um die Konkurrenz zwischen Carbonium- und Ammonium-(Oxonium-, Thionium-)Konjunktions-Systemen handelt, bei denen also die positiven Ladungen gewisser Kohlenstoff- und Stickstoff-(bzw. Sauerstoff- und Schwefel-)Atome sich gleichzeitig um das Elektron eines Anions bemühen, kommt bei jenen der Wettstreit von Carbaci-Konjunktions-Systemen mit Oxaci- und ähnlichen Systemen in Frage. Greifen wir als konkretes Beispiel wiederum einen hierher gehörigen Pentamethinfarbstoff in Gestalt des acihalochromen Gegenstücks XXIX zu dem oniumhalochromen Farbsalz XXI heraus — es handelt sich um das vor kurzem von Baumgarten[1]) in reiner Form gewonnene

[1]) Ber. 57, 1622 (1924).

Natriumsalz des bereits oben erwähnten Glutacon-dialdehyds, das den einfachsten basischen Pyridinfarbstoffen ganz analog ist —, so sind neben der in XXIX dargestellten Hauptkonjunktion auch Nebenkonjunktionen, wie beispielsweise XXX, außer vielen anderen, denkbar.

XXIX. 

XXX. 

V. Ableitung einer allgemeinen Formel für Polymethinfarbstoffe.

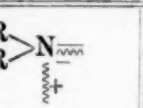
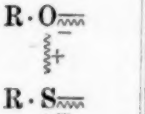
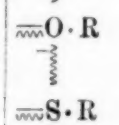
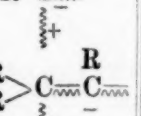
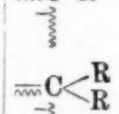
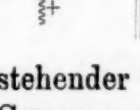
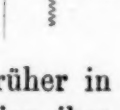
Faßt man die Konjunktionsformeln XVIII (S. 11), XXI bis XXIII (S. 18) einerseits, die Formeln XXV bis XXVIII (S. 20, 21) andererseits ins Auge, so ergibt sich, daß man die Farbnatur der onium- und acihalochromen Polymethinfarbstoffe in gleicher Weise auf das Zusammenwirken dreier konstitutiver Elemente zurückführen kann:

1. auf die Gegenwart einer zentralen, oder besser gesagt mittelständigen, formal dreiwertigen Gruppe, der Polymethingruppe, die deshalb **„Mesochrom"** (abgekürzt: M) genannt sei;
2. auf das Vorhandensein zweier mit dem Mesochrom in gleichartiger Valenzbeziehung befindlicher endständiger Gruppen, so wie sie in Tabelle 4 dargestellt sind. Da sich diese Gruppen um das Mesochrom herum anordnen, seien sie fortan als **„Perichrome"** (abgekürzt: Pe) bzw. als **„perichrome Gruppen"** bezeichnet. Sie zerfallen in die zwei Reihen A und B der **„Onium-Perichrome"** (abgekürzt: o.Pe) und der **„Aci-Perichrome"** (abgekürzt: a.Pe).

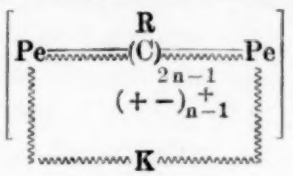
Als dritter Grundbestandteil tritt schließlich in jenen Konjunktionsformeln ein konjugierendes Ion, das allgemein als **„Konjugens“** (abgekürzt: K) bezeichnet werden möge, hervor.

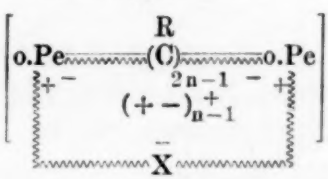
Tabelle 4.

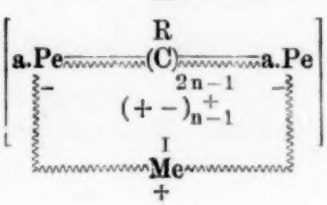
Perichrome.

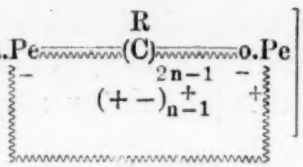
Reihe A: Onium-Perichrome			Reihe B: Aci-Perichrome		
Nr.	Name der Gruppe	Symbol	Nr.	Name der Gruppe	Symbol
1	Ammonium-Perichrom		1a	Imidaci-Perichrom	
2	Oxonium- „		2a	Oxaci- „	
3	Thionium- „		3a	Thiaci- „	
4	Carbonium- „		4a	Carbaci- „	

Man erkennt in vorstehender Tabelle sofort die früher in Tabelle 1 aufgeführten Gruppen wieder, nur sind hier ihre Strukturformeln verfeinert; die Gruppen sind im Zustande der Konjunktion gedacht. Bei Reihe A sind die schlummernden positiven und negativen Valenzen eingezeichnet; bei Reihe B ist eine negative Hauptvalenz in zwei Teilvalenzen zerlegt.

XXXI. 

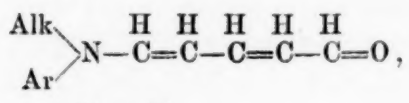
XXXIa. 

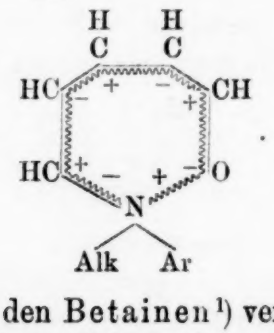
XXXIb. 

XXXIc. 

Sind mit dem Mesochrom beiderseits Onium-Perichrome verbunden, so kann das Konjugens stets nur ein Anion sein; beim beiderseitigen Vorhandensein von Aci-Perichromen dagegen nur ein Kation. Beide Fälle lassen sich durch das gemeinsame Formelbild XXXI versinnbildlichen, welches für oniumhalochrome Salze in XXXIa, für acihalochrome Salze in XXXIb übergeht.

Nun ist aber noch ein dritter, sehr wichtiger, bisher noch nicht besonders herausgehobener, implicite aber in verschiedenen Formeln (z. B. XXa, S. 14) bereits angedeuteter Fall denkbar, nämlich der, daß mit dem Mesochrom einerseits ein Onium-, andererseits ein Aci-Perichrom verbunden ist. In diesem Falle übernehmen die Perichrome zugleich die Rolle des Konjugens, indem eine Art innerer Salze XXXIc entsteht, für die als besonderes Beispiel die „Zinckeschen Aldehyde“ (XXXIIa bzw. XXXIIb) angeführt seien.

XXXIIa. 

XXXIIb. 

Solche inneren, den Betainen[1]) vergleichbare und deshalb nicht in Ionen spaltbare Salze sollen als Mittelglied zwischen den onium- und acihalochromen Salzen „endohalochrome“ Verbindungen genannt werden.

[1]) Pfeiffer hat für die Betaine bekanntlich auch eine Plus-Minus-Formel, z. B. $(R)_3\overset{+}{N}—CH_2—CO.\overset{-}{O}$, vorgeschlagen, die zweifellos viel ungezwungener ist als die ältere: $(R_3)N—CH_2—C{=}O$ (O).

Nur bei relativ wenigen Substanzen dieser Art wird sich indessen ein so weitgehend ausgeglichenes, langes Konjunktions-System, wie etwa in Formel XXXIIb, einstellen können, wo vermutlich die sterischen Verhältnisse besonders günstig sind.[1]) Meistens werden die engeren Dipol-Kreise analog den Formelbildern XXa und XXb (S. 14) bzw. XXX (S. 22) usw. in Wirksamkeit treten, da ja das Elektron des Aci-Perichroms eines endohalochromen Systems wegen der im allgemeinen großen räumlichen Entfernung mit dem am anderen Ende der Kette befindlichen Onium-Perichrom nicht so leicht in Konjunktion treten kann, wie dies einem beweglichen Anion oder Kation bei onium- bzw. acihalochromen Substanzen möglich ist. Endohalochrome Substanzen werden demnach im allgemeinen hypsochrom sein gegenüber den entsprechenden Salzen. Damit sind wir aber wieder auf die als Ausgangspunkte für unsere Halochromiebetrachtungen benutzten Substanzen VIII bis XI (S. 8) zurückgekommen. Sie können sämtlich als endohalochrome Verbindungen aufgefaßt werden, deren Farbe in der Regel zunächst noch mehr oder weniger latent ist und erst durch echte Salzbildung eine gewaltige Verstärkung erfährt.[2]) — Auch die früher erwähnten Wittschen Chromogene sind durchweg als solche endohalochrome Substanzen auffaßbar; d. h. es existiert gar kein grundlegender Unterschied zwischen Chromogenen und Farbstoffen, weshalb, wie bereits oben angedeutet, der Begriff „Chromogen" entbehrlich ist.

Wichtig ist nun die Tatsache, daß doch manchmal endohalochrome Substanzen den onium- und acihalochromen gegenüber in der Tiefe der Farbe nicht nur nicht nachstehen, sondern daß sie unter Umständen sogar einen beträchtlichen positiven Farbeffekt sowie verstärkte Extinktion aufweisen. Man wird diesen Fall nach den früheren Ausführungen dann zu erwarten haben, wenn ganz besondere Umstände die Heraus-

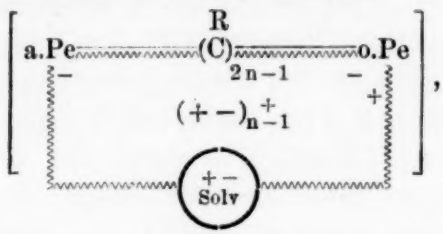
---

[1]) Beim Indigofarbstoff, der, gleich allen anderen Küpenfarbstoffen, ebenfalls zu den endohalochromen Substanzen gehört [vgl. z. B. meine Bemerkung dies. Journ. [2] **109**, 338 (1925)], spielt dieses Moment offenbar auch eine wichtige Rolle.

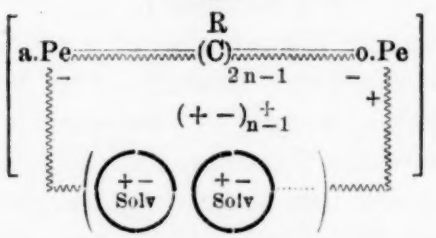
[2]) Bei den Anfangsgliedern der vinylenhomologen Reihen können Abweichungen auftreten.

bildung der längsten denkbaren Konjunktions-Systeme möglichst begünstigen. In dieser Beziehung scheinen nun — neben den bereits angedeuteten sterischen Beziehungen — vor allem auch Lösungsmittel eine wichtige Rolle zu spielen. Wenn ihr Dipol-Charakter, wie etwa beim Chloroform oder beim Pyridin, beim Nitrobenzol, beim Anilin (die alle drei selbst schon endohalochrome Substanzen darstellen), stark ausgeprägt ist, so können sich einfache oder Poly-Moleküle dieser und ähnlicher Solventien in den Dipol-Kreis einlagern und dann natürlich unter Umständen auch weiter entfernte positive und negative Stellen im Molekül nach Art von Beispiel XXXIII a bzw. XXXIII b zur Konjunktion bringen. Das Konjugens K ist also dann ein Lösungsmittel-Dipol ($\overset{+}{\underset{-}{\text{Solv}}}$) oder -poly-Dipol ($\overset{+}{\underset{-}{\text{Solv}}}$) ($\overset{+}{\underset{-}{\text{Solv}}}$) ($\overset{+}{\underset{-}{\text{Solv}}}$)...). Mit der Natur von ($\overset{+}{\underset{-}{\text{Solv}}}$) wird natürlich auch die Farbe abwandelbar sein. So dürfte sich die sogenannte „Solvatochromie“[1]) erklären.

XXXIII a.



XXXIII b.



VI. Einfluß von Substituenten an der mesochromen Polymethingruppe.

Das R der Polymethingruppe $-(C)^{R}_{2n-1}$ bedeutet zunächst einen beliebigen einwertigen Substituenten. Wichtige Sonder-

[1]) Ber. 55, 974 (1922); vgl. ferner Fr. Straus, dies. Journ. [2] 103, 1ff. (1921), sowie G. Scheibe, Ber. 57, 1330 (1924); 58, 586 (1925). Besonders instruktive Beispiele von Solvatochromie sind in der Reihe der von mir dargestellten Chinolin-Indolfarbstoffe (dies. Journ. [2] 85, 517 (1912) und analoger Verbindungen aufgefunden worden, worüber später ausführlich berichtet werden wird.

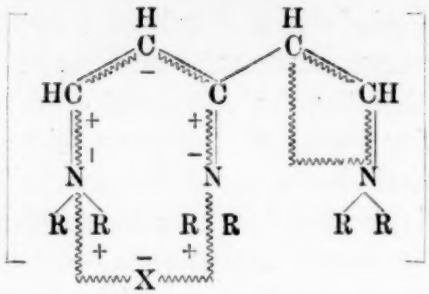
fälle (außer R = H) sind: R = Alkyl oder Aryl oder Halogen oder eine der einwertigen chromophoren Gruppen von Tabelle 2. Da diese Radikale homöopolar gebunden sind, werden sie die Farbe gegenüber der einfachen Substanz, der H-Verbindung, nicht sehr weitgehend beeinflussen können. Im allgemeinen wird sich ein mäßig großer bathochromer Effekt ergeben, da ja die in den Substituenten enthaltenen Valenzelektronen mit ihren (infolge homöopolarer Bindung nicht sehr ausgedehnten) Kraftfeldern ebenfalls eine gewisse Hemmung der Schwingungen innerhalb der benachbarten Konjunktionskette herbeiführen werden.

Nur dann, wenn R in einem Oniumsalz ein an einem positiven C-Atom stehendes Onium-Perichrom (Tab. 4, Reihe A) darstellt, das den bereits vorhandenen Onium-Perichromen wesensähnlich ist, wird es je nach seiner Natur mehr oder minder stark abfangend auf die Kraftlinien eines Anions wirken, d. h. mit ihm in einen Dipolkreis eintreten können, der enger ist als der in der Muttersubstanz erhaltene. In diesem Falle findet also ein Wettbewerb des neuen Perichroms mit den alten Perichromen statt; jenes unterhält somit ebenfalls Beziehungen zu dem Anion, wie dies in Kauffmanns Formeln mit den „zersplitterten Valenzfeldern“ der Farbsalz-Ionen schon lange zum Ausdruck gekommen ist; nur kann eben, wie oben bereits betont wurde, die Konjunktion, d. h. die Ausbildung eines Dipol-Kreises innerhalb eines bestimmten Moleküls, gleichzeitig immer nur zwischen zwei Perichromen zustande kommen. Es haben also sowohl Hantzsch wie Kauffmann, die sich solange befehdet haben, jeder von seinem Standpunkte aus Recht. Als Beispiel für das Gesagte möge das Farbsalz XXXIVa dienen, dessen kürzeres Konjunktionssystem das längere in XXXIVb stark unterdrücken wird, zumal jenes von beiden Enden her besonders begünstigt ist. Der Farbeffekt muß demnach in solchen und ähnlichen Fällen negativ sein. Die Richtigkeit dieser Behauptung soll in einer späteren Mitteilung an zahlreichen alten[1]) und neuen konkreten Beispielen dargetan werden.

---

[1]) Vgl. hierzu meine Bemerkung dies. Journ. [2] **109**, 338 (1925).

XXXIVa.



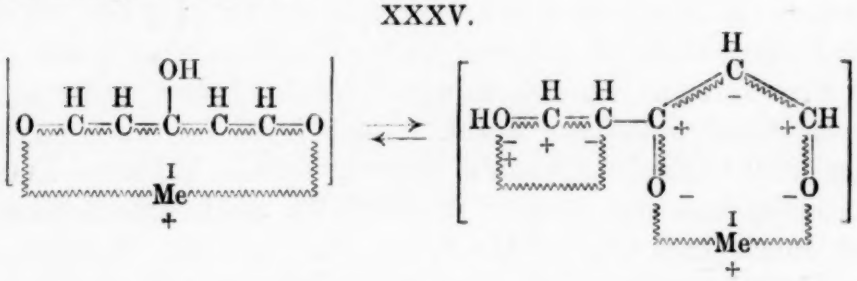
,

XXXIVb.

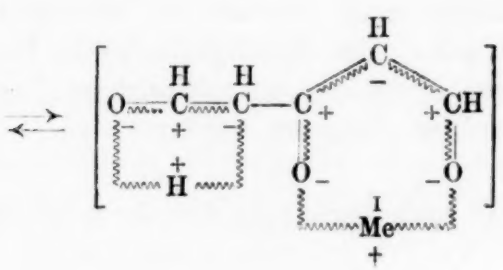
.

Führen wir dagegen in das Mesochrom eines acihalochromen Salzes ceteris paribus ein Onium-Perichrom der Tabelle 4 (S. 23) ein, so wird dessen Wasserstoffatom durch Abwanderung an eines der vorhandenen Aci-Perichrome zunächst eine Tautomerisierung herbeiführen können, deren Ergebnis die Ausbildung eines neuen Aci-Perichroms am Mesochrom ist, Auch in diesem Falle wird sich dann wieder eine „abfangende Wirkung" dieses neugebildeten Perichroms, d. h. ein hypsochromer Effekt, infolge der größeren Bedeutung, die jetzt kürzere Konjunktions-Systeme erlangen, geltend machen gemäß dem Beispiel XXXV:

XXXV.



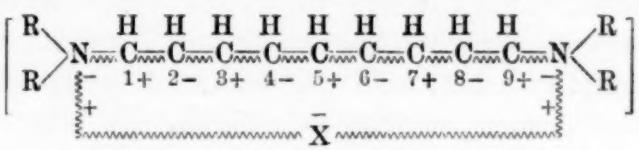
bzw.



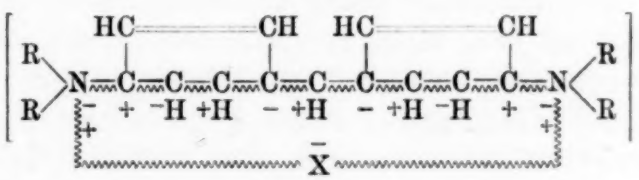
.

Nunmehr ist noch der besonders wichtige Fall zu behandeln, wo an Stelle von zwei einwertigen Radikalen R innerhalb des Polymethin-Mesochroms eine zweiwertige Gruppe treten kann. Ist dies eine Alkylen- oder eine Vinylengruppe, so resultieren, im Gegensatz zu den bisher besprochenen Strepto-Polymethin-Verbindungen, Cyclo-Derivate, und zwar zunächst Alicyclo-Verbindungen mit Fünf- bzw. Sechsringen. Die weitaus größte Bedeutung besitzt hierbei die Vinylengruppe als Substituent, denn dann kommt man zu dem eingangs erwähnten Kreise der Benzolderivate unter den Farbstoffen, dem ja fast ausschließlich die technisch bedeutungsvollen Substanzen angehören. Von einem ammoniumhalochromen Nonamethin-Farbstoff XXXVIa leiten sich beispielsweise die Di- und Triphenylmethan-Farbstoffe dadurch ab, daß zwischen den C-Atomen 1 und 4 bzw. 6 und 9 je eine Vinylenbrücke geschlagen wird (Formel XXXVIb). Eine entsprechende acihalochrome Verbindung ist etwa das Benzaurin-Natrium (XXXVIIa), für das auch ein oniumhalochromes Gegenstück (XXXVIIb) existiert. Als Beispiel einer ebenfalls hierher gehörigen, Solvatochromie zeigenden, endohalochromen Substanz sei schließlich noch das Tetramethyl-diamido-fuchson (XXXVIII) angeführt.

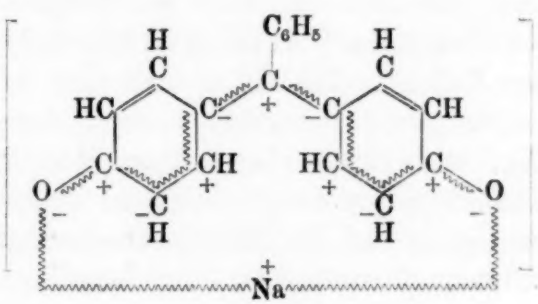
XXXVIa.



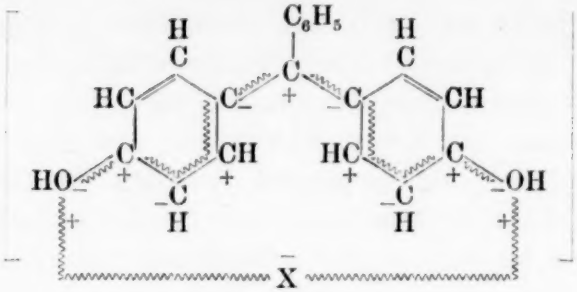
XXXVIb.



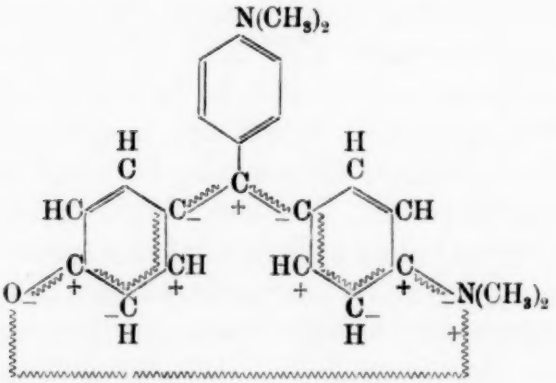
XXXVIIa.



XXXVIIb.



XXXVIII.



In all diesen und ähnlichen Gebilden kann der Chromozustand beispielsweise von den Atomen 1 und 9 bzw. 5 aus je zwei gleichartige Wege einschlagen. Es liegt also eine chemische „Bifurkation“ vor, denn geradeso wie etwa der Rio Negro — um einen geographischen Vergleich zu wählen — die Möglichkeit hat, seine Gewässer entweder dem Orinoco oder dem Amazonenstrom zuzuführen, die beide dann später wieder im Atlantischen Ozean zusammenfließen, geradeso kann auch der in dem Molekül vorhandene Elektronenstrom das rechte oder das linke Bett von Methingruppen wählen. Infolge des Vorhandenseins dieser gegabelten (bifurkierten) Konjunktion potenziert sich aber, wie man leicht einsieht, die Möglichkeit zur Herausbildung der längsten Systeme, wie dies etwa in dem „Michlerschen Hydrolblau“ (XXXVIb, $R = CH_3$) der Fall ist. Die Farbe muß also in solchen Fällen besonders stark positiv verschoben sein, zumal der bathochrome Effekt stets noch eine weitere Verstärkung von der jeweils vorhandenen, parallelgeschalteten, als Substituent, d. h. als isolierter Dipol, auf die Elektronenschwingungen eine zusätzliche Hemmung ausübenden Vinylengruppe erfährt. So

erklärt es sich, daß gerade Benzolkerne die Farberzeugung so außerordentlich begünstigen.

In den Formeln XXXVIb bis XXXVIII erscheinen je zwei Benzolkerne „merichinoid“ im Sinne von Willstätter. Man erkennt durch den Vergleich mit Formel XXXVIa, daß dieser merichinoide Zustand nur ein Sonderfall des viel allgemeineren „Chromozustands“ ist.

Schließlich sei noch kurz auf die Heterocyclo-Polymethinfarbstoffe hingewiesen, bei denen die Konjunktionskette in mehr oder weniger langer Ausdehnung über beliebige Heteroringe hinwegläuft. Beispiele hierfür sind die auf S. 2 erwähnten Farbsalze der allgemeinen Formeln IIa und IIb, von denen die erstere die Muttersubstanz des Hämins, die vermutlich auch die des Chlorophylls ist, mit umfaßt. Eine Unzahl anderer Typen, z. B. Cyanine, Acridin-, Xanthenfarbstoffe usw. usw., schließt sich an.

VII. Erweiterung der Polymethinfarbstoff-Formel zu einer allgemeinen Farbstoff-Formel.

Bisher sind in der allgemeinen Formel XXXI (S. 23) nur die Perichrome (und zwangsläufig damit die konjugierenden Gruppen K) variiert worden. Selbstverständlich kann aber auch die mesochrome Polymethingruppe — abgesehen von der bereits behandelten Veränderung ihres R — systematisch abgewandelt werden, und zwar so, daß man an Stelle einer oder mehrerer beliebiger, dreiwertiger Methingruppen je ein ebenfalls dreiwertiges Atom oder Radikal setzt. Hierfür kommen etwa die in Tabelle 5 zusammengestellten Atome und Radikale in Frage, die vorläufig nur mit ihren Symbolen bezeichnet seien.

Es ist klar, daß sich durch Variation dieser Methin-Stellvertreter und durch ihre Kombination unter sich und mit Methin neben dem Ur-Mesochrom, der Polymethingruppe, eine ungeheure Zahl von neuen einfachen und zusammengesetzten Mesochromen ergibt, von denen indessen zurzeit nur verhältnismäßig wenige praktische Bedeutung haben, denn nur —N= und, in geringem Ab-

Tabelle 5.

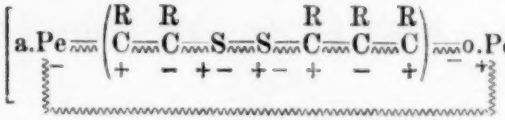
Stellvertreter von Methin im Mesochrom.

A. Atome		B. Radikale	
1.	—N=	7a.	$-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{N}=$
2.	—P=	7b.	$-\overset{\overset{\displaystyle RCR}{\|}}{N}=$
3.	—As=	8.	$-\overset{\overset{\displaystyle R}{\|}}{Si}=$
4.	—Sb=	9.	$-\overset{\overset{\displaystyle R}{\|}}{S}=$
5.	—B=	10.	$-\overset{\overset{\displaystyle O}{\diagdown\!\!\diagdown}}{\underset{\underset{\displaystyle R}{\diagup\!\!\diagup}}{S}}=$
6.	—J=	11.	$-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{P}=$
		12.	$-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{J}=$

stand, $-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{N}=$ sind in technisch wichtigen Farbstoffen (Indaminen, Azo-, Nitroso- und Nitrofarbstoffen) anzutreffen. Eine untergeordnete Bedeutung als Methin-Stellvertreter im Mesochrom haben bei jetzt bekannten farbigen Verbindungen ferner noch: —P=, —As=, —Sb=, —J=, dann $-\overset{\overset{\displaystyle Alk}{\|}}{S}=$, $-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{J}=$, $-\overset{\overset{\displaystyle RCR}{\|}}{N}=$. Von —P=, $-\overset{\overset{\displaystyle R}{\|}}{Si}=$, $-\overset{\overset{\displaystyle R}{\diagdown\!\!\diagdown}}{\underset{\underset{\displaystyle O}{\diagup\!\!\diagup}}{S}}=$ scheinen dagegen bisher noch keine entsprechenden Derivate synthetisiert worden zu sein.

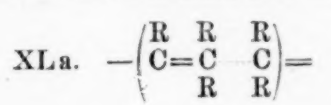
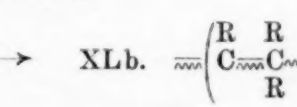
Mit dem direkten Ersatz von $-(\overset{\overset{\displaystyle R}{\|}}{C})=$ durch eine der genannten Gruppen ist aber die Mutationsfähigkeit eines Mesochroms immer noch nicht erschöpft, denn in einer Polymethingruppe $-(\overset{\overset{\displaystyle R}{\|}}{C})_{\overline{2n-1}}=$ können stets auch $n-1$ zweiwertige Vinylengruppen durch je eine zweiwertige, zur Konjugation befähigte andere Gruppe ersetzt werden, und zwar entweder in asymmetrischer oder in sym-

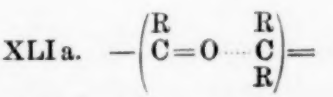
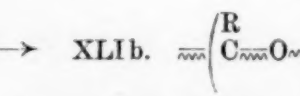
metrischer Weise. Ein wichtiger, hierher gehöriger Fall ist der der Schwefelfarbstoffe mit S-Ketten im Mesochrom (XXXIX), ferner der in Formel XXc (S. 14) dargestellte Fall, wo Aminogruppen innerhalb des Mesochroms konjugierend wirken.

XXXIX. 

Alle bisher besprochenen Farbstoffe sind durch intramolekulare Konjunktions-Systeme ausgezeichnet, die durchweg mittels Hauptvalenzen zusammengehalten werden. Sämtliche praktisch brauchbaren Farbstoffe gehören ausschließlich in diese Kategorie.

Es ist aber ohne weiteres einzusehen, daß — da ja kein grundsätzlicher Unterschied zwischen Haupt- und Nebenvalenzen besteht — auch intermolekulare Konjunktionssysteme existenzfähig sind. Beispiele hierfür haben wir, ohne sie als solche hervorzuheben, bereits oben bei der kurzen Besprechung der Solvatochromie (mit Nitrobenzol, Pyridin, Anilin usw. als Solvatbildner) angedeutet. Hier sei deshalb nachdrücklich darauf hingewiesen, daß alle die zahllosen, rein organischen farbigen Molekülverbindungen (die meist mit dem oft nicht ganz zutreffenden Namen „Chinhydrone“ belegt werden) dem Kreise der intermolekularen Konjunktionsverbindungen, seien es nun onium-, aci- oder endo-halochrome Substanzen, angehören. Bei ihnen ist das Mesochrom beispielsweise gemäß den Formeln XLa und XLb bzw. XLIa und XLIb konstituiert zu denken.

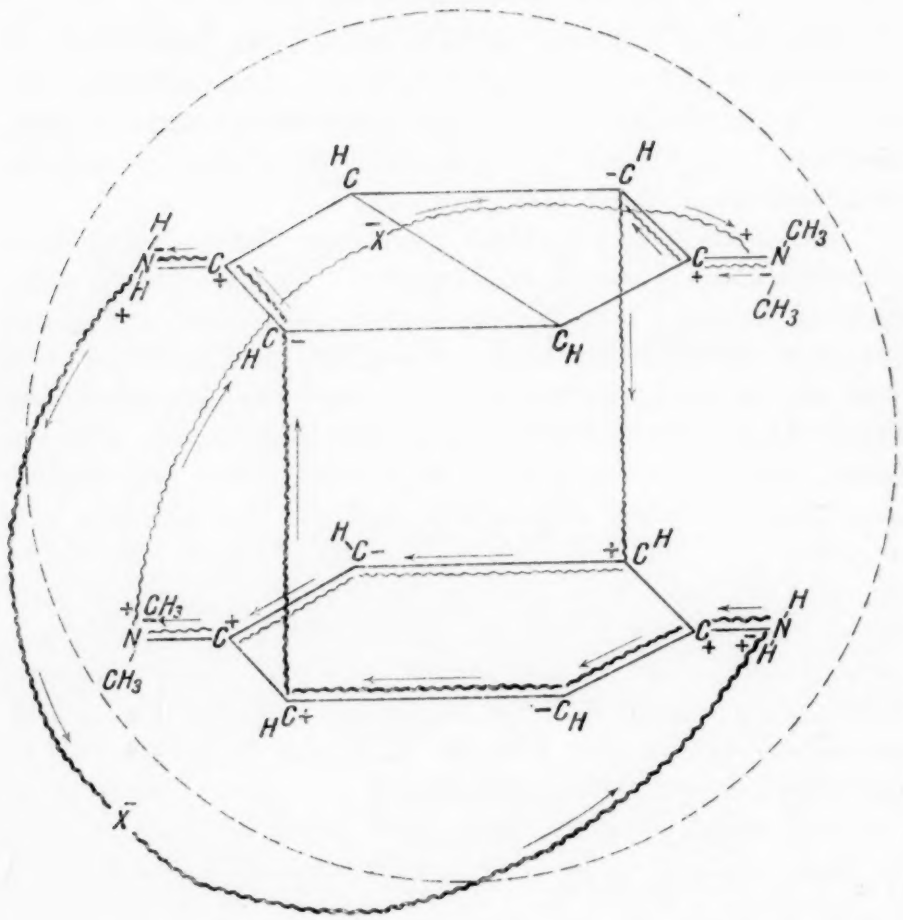
XLa.  XLb. 

XLIa.  XLIb. 

Näheres kann hier, weil zu weit führend, nicht auseinandergesetzt werden, doch sei es wenigstens gestattet, die — perspektivisch dargestellte — Konjunktionsformel (Fig. 1) für das „Wurstersche Rot“ anzuführen, wie ich sie mir denke. Die endohalochromen Chinhydrone und ihre Äther, sowie die

acihalochromen Chinhydronsalze[1]), ja auch die ebenfalls als endohalochrome Verbindungen anzusprechenden Pfeifferschen Kohlenwasserstoff–Chinonverbindungen kann man dann ganz analog formulieren. Nur ist dabei zu bedenken, daß Fig. 1 nicht als starre Formel aufzufassen ist. Ihr Spiegelbild ist ihr gleichwertig, genau so wie eine Reihe ganz ähnlicher

Fig. 1.



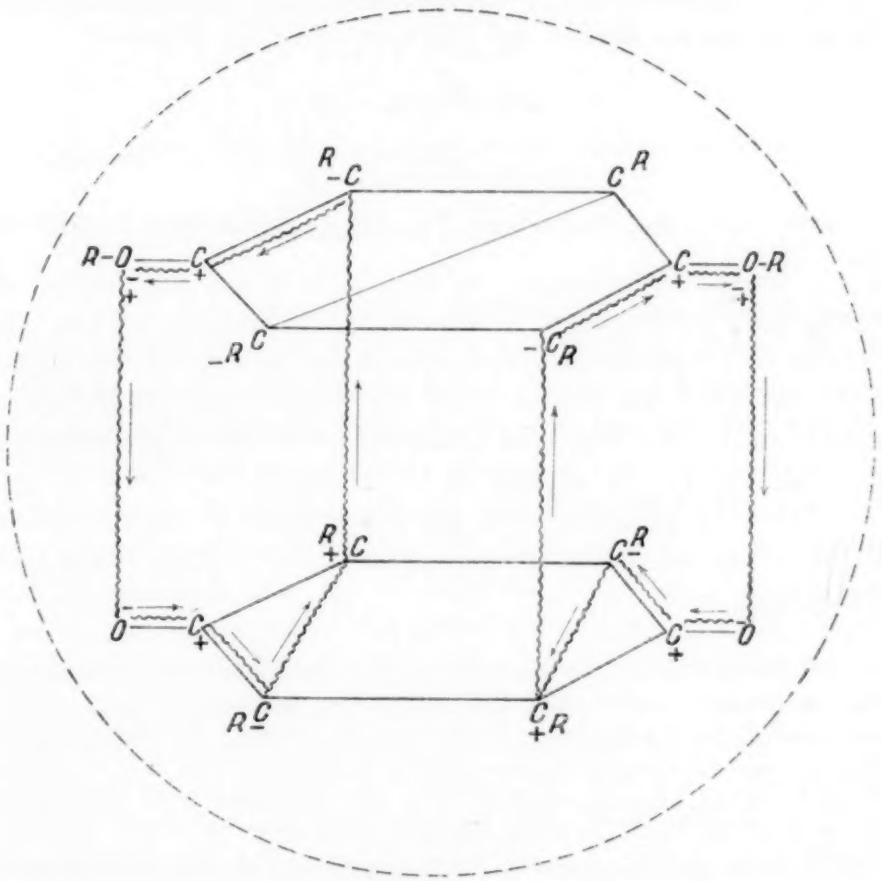
Wursters Rot.

Formelbilder, bei denen die Konjunktionsketten (Dipol-Kreise) über andere C-Atome der beiden Benzolkerne hinweglaufen. Hierfür sei noch ein Beispiel in Fig. 2 gegeben, das den oben erwähnten Fall der Chinhydronäther betrifft.

[1]) Goldschmidt, Ber. 57, 711 (1924).

Die geraden Striche bedeuten in diesen Figuren homöopolare Bindungen; die geschlängelten können als heteropolare aufgefaßt werden. Die gestrichelten Kreise sollen die Abgrenzung der zweiten Sphäre darstellen, während die Pfeile die Anordnung der geschlossenen Dipol-Ketten, d. h. die Konjunktions-Systeme, angeben.

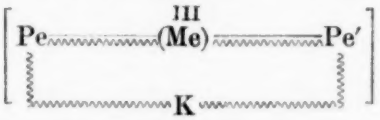
Fig. 2.



Chinhydronäther.

Der Zustand des oberen Benzolringes kann wechselweise auf den unteren übergehen. So ist zu verstehen, daß es in den „Chinhydronen“ eine ganze Reihe von Ausbildungsmöglichkeiten für pentamethinartige mesochrome Systeme nach dem Muster des in Formel XVIII dargestellten gibt, die sich wegen ihrer Parallelschaltung gegenseitig besonders kräftig beeinflussen und dadurch die Farbe relativ stark vertiefen.

Als Fazit der gesamten voranstehenden Ausführungen ergibt sich, daß die Konjunktions-Theorie in der hier dargestellten Form mehr als eine andere Theorie geeignet sein dürfte, sowohl die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution organischer Verbindungen von einem gemeinsamen Gesichtspunkte aus zu überschauen, als auch ein rationelles System[1]) der gesamten Farbenchemie aufzubauen, indem man einen beliebigen organischen[2]) Farbstoff letzten Endes auf die sehr einfache Formel:



bringen kann, worin Pe und Pe′ je ein beliebiges Perichrom, III
M ein formal dreiwertiges, in beliebiger Weise aus unter sich fortlaufend konjugierten Gruppen, insbesondere solchen der Tabelle 5, zusammengesetztes Mesochrom und K ein Konjugens, d. h. entweder ein Kation oder ein Anion oder ein Lösungsmittel-Dipol oder auch ein Elektron — das dann entweder auf Pe oder auf Pe′ zu denken ist — bedeutet.

Die Farbstoffnatur wird im allgemeinen in einem solchen Gebilde um so mehr ausgeprägt sein, je vielgliedriger sein Mesochrom ist.

---

[1]) Dieses System, das hier nur in ganz groben Umrissen gezeichnet werden konnte, soll an anderem Orte weiter ausgebaut werden, wobei sich auch Gelegenheit bieten wird, vom Standpunkt der Konjunktions-Theorie aus zu verschiedenen anderen Problemen, die hier nicht behandelt werden konnten, z. B. zu dem der Farblacke oder zu dem der farbigen freien Radikale usw., Stellung zu nehmen.

[2]) Auch auf anorganische Substanzen läßt sich diese Betrachtungsweise bis zu einem gewissen Grade ausdehnen.

Untersuchungen über die Trennung der flüssigen Leinölsäuren durch fraktioniertes Lösen ihrer Zinksalze in Alkohol.

Von

Gg. Agde.

[Ausgeführt 1912/13 im Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Halle a/S.]

(Eingegangen am 26. November 1925.)

Unter der Überschrift: „Darstellung und Eigenschaften der α-Linolensäure aus Leinöl", hat E. Erdmann[1]) die Ergebnisse einer Untersuchung veröffentlicht, nach denen es möglich sein soll, die drei flüssigen Säuren des Leinöls: Linolensäure, Linolsäure und Ölsäure über den Umweg des einfachen fraktionierten Lösens des Gemisches ihrer basischen Zinksalze von den Formeln $(C_{18}H_{29,\,31,\,33,}O_2)_2Zn + {}^1/_2ZnO$ in heißem Alkohol schnell und gut zu trennen.

In der Fußnote 2 auf S. 182 a. a. O. ist ausgeführt, daß man bei der fünften und sechsten Auskochung des Zinksalzgemisches Salze der α- und β-Linolsäuren erhält. Auf Anregung E. Erdmanns sollte der Verfasser der folgenden Abhandlung seinerzeit die Reindarstellung der α-Linolsäure nach diesem Verfahren bearbeiten und ihre Konstitution ermitteln. Im Verlauf der Arbeiten hat sich gezeigt, daß bei der Wiederholung der Originalarbeiten wohl Produkte erhalten werden, die eine der theoretischen Jodzahl der Linolsäuren entsprechenden Sättigungsgrad besitzen, daß sie aber ein Gemisch von Linolensäuren, Linolsäuren und Ölsäuren sind. Im Hinblick darauf, daß trotz der Kenntnis dieser Tatsachen ein Widerruf der Originalarbeit durch den Verfasser nicht erfolgt ist, werden nachstehend die Arbeiten bekannt gegeben, die nachweisen,

[1]) Z. f. physiol. Chem. 77, 179 (1911).

daß die in der Originalpublikation gemachten Angaben nicht reproduzierbar sind.

Versuch A.

Es wurde von demselben Leinöl ausgegangen, das auch für die Originalarbeiten benutzt worden war; es wird unten als „englisches Leinöl" bezeichnet. Die Herkunft war nicht mehr genau festzustellen. Es hatte $1^1/_2$ Jahr in einer vollständig gefüllten, lichtundurchlässigen Flasche fest verkorkt im Keller gestanden, es schmeckte zwar schon ranzig, war aber geruchlos und schleimfrei.

Die Verseifung wurde stets so vorgenommen: 330 g (oder die entsprechenden Mengen) reines krystallisiertes Ätzkali wurden in 200 ccm Wasser gelöst, mit 1000 ccm Alkohol von 96% Reingehalt in einem Porzellanbecher gemischt. Unter stetigem, gutem Umrühren wurde langsam 1 kg Leinöl eingetragen. Die Lösung erwärmte sich dabei; durch kräftiges Rühren wurde für gute Durchmischung gesorgt; die Verseifung wurde als beendet betrachtet, wenn eine entnommene Probe sich vollständig in kaltem Wasser löste.

Die noch warme Seifenlösung wurde in einem Schütteltrichter mit überschüssiger verdünnter Salzsäure versetzt, die Ölschicht abgehoben und fünfmal mit je 1 Liter Wasser, das vorher auf 50° erhitzt worden war, ausgewaschen. Nimmt man kaltes Wasser, so erhält man Emulsionen, die sich nur sehr schwer absetzen.

Die Entfernung der festen Fettsäuren wurde zunächst genau nach der Vorschrift durchgeführt, die in der Originalarbeit angegeben ist, sie bereitete große Schwierigkeiten, weil die ungesättigten Säuren vor Oxydation möglichst geschützt werden sollten:

Die Säuren wurden in dem gleichen Volumen Petroläther, der durch Destillation mit der Kolonne von allen über 60° siedenden Bestandteilen befreit worden war, gelöst; diese Lösung wurde in eine Eis-Kochsalz-Kältemischung gestellt und nach einstündigem Stehen durch ein ebenfalls auf −18° abgekühltes Filter abgesaugt. Aus dem Filtrat wurde der Petroläther auf dem Wasserbade im Vakuum abdestilliert.

Die flüssigen Fettsäuren[1]) waren tief braunrot gefärbt und in dickeren Schichten undurchsichtig. Die Jodzahl nach Hanus[2]) war 197.

---

[1]) Nachstehend werden die von den festen Fettsäuren befreiten flüssigen Säuren Leinölsäuren, ungesättigte oder auch flüssige Säuren bezeichnet, gemeint ist damit das Gemisch der Linolensäuren, Linolsäuren und Ölsäuren.

[2]) Z. f. Untersuchung für Nahrungs- u. Genußmittel **4**, 913 (1901).

Zur Bestimmung des Gehalts der Fettsäuren an reiner α-Linolensäure wurden die Vorschriften genau innegehalten.[1])

Ungefähr 5 g, genau gewogen, wurden in einem passenden Becherglas in 7,5 ccm Eisessig gelöst und in einer Kältemischung auf −12° abgekühlt. Wenn diese tiefe Temperatur erreicht war, wurde, während der Krystallbrei mit einem Glasstabe dauernd umgerührt wurde, langsam Brom eingetropft. Wenn durch bleibende Rotfärbung angezeigt wurde, daß die Bromierung beendet war, wurde mit 60 ccm kaltem Petroläther versetzt und nach halbstündigem Stehen durch ein Filter dekantiert. Dann wurde fünfmal mit je 20 ccm Petroläther ausgewaschen, der Niederschlag auf ein glattes Filter gebracht, abgesaugt und an der Luft getrocknet. Zum Wiegen wurde das Bromid dann quantitativ auf eine gewogene Schale gebracht.

Durch Bromierung wurden so aus 5,2570 g Säuren 3,1042 g Hexabromid erhalten, das entspricht einem Gehalt von 21,68 % reiner α-Linolensäure.

Die Herstellung der Zinksalze wurde so vorgenommen: 360 g Zinkchlorid wurden in Wasser gelöst, die Lösung in einer Schale zum Sieden erhitzt und langsam die berechnete Menge Sodalösung, ebenfalls siedend heiß, einlaufen lassen. Das entstandene basische Zinkcarbonat wurde mit heißem Wasser so lange ausgewaschen, bis Lackmuspapier keine alkalische Reaktion mehr anzeigte. Nachdem scharf abgesaugt war, wurde das abgekühlte Zinksalz in einer großen Reibschale mit 600 g der flüssigen Leinölsäuren verrieben. Das Gemisch aus basischem Zinkcarbonat und dem leinölsaurem Salz wurde dann mit einer Schraubenpresse von dem anhaftenden Wasser befreit, und in einem 5-Literkolben mit Rückflußkühler zweimal mit je 2700 ccm Alkohol von 96 % Reingehalt ausgekocht. Auch hier ist die Vorschrift genau innegehalten: Der Kolben wurde unter mehrmaligem Umschwenken im Wasserbade so erhitzt, daß der Alkohol nur kurz aufkochte, dann wurde herausgenommen und, wenn der Alkohol auf 60° abgekühlt war, durch eine Nutsche filtriert. Die Zinksalze im Kolben wurden sofort wieder mit Alkohol bedeckt.

Die beiden ersten Fraktionen wurden verworfen, sie sollten nach Angabe der Originalarbeit linolensaures Zink enthalten.

Zur Gewinnung des linolsauren Zinks wurde nun noch zehnmal mit je 1800 ccm Alkohol ausgekocht. Da nach Angabe der Orginalarbeit das linolsaure Zink im Gegensatz zum linolensauren Zink schwerer löslich ist, die Mutterlauge aber immer gelb gefärbt war, so konnte hier gleich eine Krystallisation angeschlossen werden. Deshalb wurde nicht, wie in der Vorschrift angegeben ist, von dem Filtrat das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert, sondern nur der Niederschlag genommen, der sich beim Abkühlen auf Eistemperatur in feinen Nadeln absetzte.

Das so abgesaugte Zinksalz wurde im Vakuumexsiccator getrocknet. Aus den ersten 9 Auskochungen wurden 130 g Zinksalz erhalten. Die

[1]) Z. f. physiol. Chem. **69**, 78 (1910).

Ausbeuten der einzelnen Auskochungen schwankten je nach der Dauer des Erhitzens; durch langsames Erwärmen bis zum Sieden wurden größere Ausbeuten erhalten; wurde schnell erhitzt, so waren sie kleiner.

Aus dem Zinksalz wurde die Säure durch verdünnte kalte Schwefelsäure ausgeschieden, und zwar wurde dazu das Salz im Schütteltrichter in Äther gelöst, Schwefelsäure hinzugegeben, durchgeschüttelt, die Schwefelsäure abgehoben und nochmals mit der gleichen Menge Schwefelsäure durchgeschüttelt. Die ätherische Lösung der Säure wurde mit Wasser gewaschen, mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und der Äther im Vakuum abdestilliert. Da dessen letzte Spuren nur sehr schwer zu entfernen waren, so wurde immer noch eine halbe Stunde im Vakuum (2 mm) erhitzt. Das waren die Jodzahlen der Säuren (die beiden ersten verworfenen Auskochungen sind nicht mitgezählt):

1.	Auskochung	184
6.	„	181
9.	„	180
10.	„	167

Die theoretische Jodzahl für Linolsäure ist 181.

Das Zinksalz der zehnten Auskochung schien also schon etwas ölsaures Zink zu enthalten.

Die aus den Zinksalzen abgeschiedenen Säuren der ersten beiden Auskochungen waren farblos, die aus den folgenden Fraktionen gelb gefärbt.

Die Bromierung sollte Aufschluß geben über den Gehalt an α-Linolsäure. Da die α-Linolsäre im Gegensatz zur β-Linolsäure ein festes Bromadditionsprodukt, das α-Linolsäuretetrabromid, geben sollte, so konnte das Mischungsverhältnis der beiden Bestandteile, α- und β-Linolsäure, festgestellt werden. Es wurden Säureproben der ersten und der zehnten Auskochung bromiert. Wenn die Zinksalze der beiden isomeren Säuren verschieden löslich waren, so mußten die Ausbeuten an Bromid verschieden sein und es war eine einfache und bequeme Methode zur Trennung der Isomeren gegeben. 5 g Säure der ersten Auskochung ergaben 2,97 g Bromid.

5 g Säure der zehnten Auskochung, die also bereits etwas Ölsäure enthielt, ergaben 2,73 g Bromid. Daraus mußte entnommen werden, daß sich die Zinksalze der beiden isomeren Säuren in ihrer Löslichkeit in Alkohol kaum unterscheiden.

Nach Vorschrift wurde dieses Bromid aus Alkohol umkrystallisiert. Bis auf einige Reste, die als Hexabromid angesprochen wurden, ging alles in Lösung. Beim Erkalten fiel indessen das Gelöste emulsionsartig aus. Erst durch Einstellen in Kältemischung setzte sich dann ein voluminöser Niederschlag ab, es war aber nicht möglich, ihn durch Filtrieren unter Druck von dem Lösungsmittel zu trennen. Deshalb wurde durch

ein Faltenfilter filtriert und der Niederschlag auf Tonscherben gestrichen, die ins Vakuum über konzentrierte Schwefelsäure gestellt wurden. Das Lösungsmittel konnte nur außerordentlich schwer entfernt werden und erst nach mehrtägigem Stehen wurde ein verhältnismäßig trockenes Präparat erhalten, dessen Schmelzpunkt bestimmt wurde. Bei der Schmelztemperatur des Tetrabromids 109—113° erlitt die Temperatur eine Veränderung, die als Schmelzungsvorgang angesprochen wurde, die aber, wie später festgestellt wurde, wahrscheinlich durch Entweichen der letzten Spuren des Lösungsalkohols verursacht war. Als kurz darauf der Schmelzpunkt des bromierten Säureesters untersucht wurde, der aus Essigäther umkrystallisiert war, wurde gefunden, daß die Substanz kein Tetrabromid war, sondern Hexabromid. Es wurde daraufhin der Schmelzpunkt des rohen, noch nicht umkrystallisierten Bromids untersucht. Er lag bei 173°, nach Umkrystallisieren aus Essigäther schmolz die Substanz bei 177°.

Es war also außer der Linolsäure noch α-Linolensäure in der Säure, und zwar enthielt, nach der Ausbeute an Hexabromid berechnet, die Säure 1. Auskochung 21,81% reine α-Linolensäure, die Säure 10. Auskochung 20,05% reine α-Linolensäure.

Zur Trennung der beiden Säuren wurde die in der Originalmethode angegebene Methode der Krystallisation der freien Säure aus Petroläther bei $-80°$ versucht.

15 g der durch Auskochen der Zinksalze gewonnenen, noch linolensäurehaltigen Säuren wurden zu diesem Zweck in 150 ccm leicht siedendem Petroläther gelöst. Die getrübte Lösung wurde durch Filtrieren geklärt und nach Einstellen in ein Gemisch aus fester Kohlensäure und Alkohol durch ein ebenfalls auf $-80°$ abgekühltes Filter gegeben. Das Filtrat wurde im Vakuum vom Petroläther befreit, es waren in Lösung geblieben 1,0495 g (a). Der schneeweiße Filterrückstand wurde, da die Löslichkeit im Petroläther bei dieser tiefen Temperatur nur gering ist, aus der 25 fachen Menge, also 700 ccm Petroläther nochmals umkrystallisiert. Im Filtrat blieben zurück 1,2414 g (b).

Diese so erhaltenen Fraktionen wurden bromiert.

a) Die im Filtrat der ersten Krystallisation gebliebenen 1,0495 g gaben 0,4754 g Hexabromid entsprechend 16,63% reiner α-Linolensäure.

b) Die im Filtrat der zweiten Krystallisation gelöst gebliebenen 1,2414 g Säure ergaben 0,9160 g Hexabromid, entsprechend 27,12% reiner α-Linolensäre.

c) Von dem durch zweimalige Krystallisation gereinigten Filterrückstand ergaben 5,0970 g Säure 2,2234 g Hexabromid, entsprechend 16,74% reiner α-Linolensäure.

Aus diesen Resultaten geht hervor, daß die im Filtrat gelöste Säure eine Anreicherung an α-Linolensäure zeigt; in-

dessen war die Anwendung dieser Methode unrationell wegen der geringen Löslichkeit der Substanzen bei der tiefen Temperatur. Nachdem durch Versuche festgestellt worden war, daß die Methyl- und Äthylester bei der angewandten tiefen Temperatur im Petroläther leichter löslich sind als die freien Säuren, wurde eine Reinigung durch Krystallisation der Ester aus Petroläther bei -80^0 versucht.

Zur Herstellung der Ester wurde die Vorschrift Bedfords (Dissertation Halle 1905) benutzt:

25 Volumen Leinölsäuren wurden mit 100 Volumen Alkohol von 96% Reingehalt unter Zusatz von 7 Volumen konzentrierter Schwefelsäure verestert. Nach dreistündigem Kochen am Rückflußkühler wurde der Kolbeninhalt in überschüssige Bicarbonatlösung eingetragen, die ausgeschiedenen Ester mit Äther abgehoben und dreimal mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen mit wasserfreiem Natriumsulfat wurde der Äther abdestilliert. Die Ester waren weinrot gefärbt, aus 82 g Leinölsäuren wurden 70 g Äthylester erhalten.

Diese 70 g Ester wurden in 150 ccm Petroläther gelöst und auf -80^0 abgekühlt; beim Absaugen blieben auf der Nutsche 13,8 g, im Filtrat 46 g. Mit Proben von diesen beiden Präparaten wurden Bromierungen ausgeführt.

Vom Filtrat wurden aus 5,0736 g Ester 2,7612 g Bromid erhalten, das entspricht einem Gehalt von 21,20% α-Linolensäureäthylester.

Von dem Rückstand wurden aus 5,3402 g Ester 2,2412 g Bromid erhalten, das entspricht einem Gehalt von 16,35% α-Linolensäureäthylester.

Diese Ester waren dunkel gefärbt, wahrscheinlich Oxydationsprodukten. Da bei einem Vorversuch mit einem destillierten Präparat bessere Ergebnisse erhalten worden waren, so wurde der Methylester vor dem Umkrystallisieren erst im Wasserstoffstrom bei 5 mm Quecksilberdruck destilliert, so daß ein dünnflüssiges, wasserhelles Öl erhalten wurde.

34 g dieses destillierten Esters wurden nun in 60 ccm Petroläther gelöst und bei -80^0 umkrystallisiert, der Filterrückstand mit 20 ccm Petroläther, der ebenfalls auf -80^0 abgekühlt worden war, nachgewaschen. Im Filtrat blieben 21,8 g; der Rückstand wog nach Entfernung des Petroläthers 11 g.

Zur Untersuchung auf Linolensäureestergehalt wurde wieder bromiert. 5,0848 g des Filtrats ergaben 2,8420 g Bromid, entsprechend 21,14% reinem α-Linolensäuremethylester.

5,0744 g ergaben 2,4430 g Bromid, das entspricht einem Gehalt von 18,21% Linolensäuremethylester.

Auch dieser Unterschied genügte nicht zu einer rationellen Darstellungsweise, es wurde deshalb die nochmalige Krystalli-

sation der Zinksalze nach Entfernung der Oxydationsprodukte aus den Säuren versucht.

Als die über die Zinksalzkrystallisation gewonnenen Säuren auf $-80°$ abgekühlt wurden, um den Schmelzpunkt zu bestimmen, wurden einmal zwei verschiedene Arten von festen Substanzen beobachtet. Durch wiederholte Versuche gelang es, sie so zu trennen:

34,5 g dieser Säuren wurden mit 40 ccm Petroläther versetzt und ganz langsam unter stetigem Umrühren auf $-80°$ abgekühlt. Nachdem alles auskrystallisiert war, wurde das Gefäß aus der Kältemischung genommen und die Temperatur ansteigen lassen, bis der halbfeste Krystallbrei aus dem Becherglas ausgegossen werden konnte. Am Boden hatte sich ein dickflüssiger, brauner Schleim abgesetzt, während die vorher gelb gefärbten Säuren jetzt wasserklar waren.

Diese braune Substanz wurde analysiert:

0,3748 g gaben

0,9104 g CO_2 . . . . . C = 66,24 %
0,3358 g H_2O . . . . . H = 10,02 „ .

Das entspricht der Formel $C_{18}H_{32}O_{4,8}$.

Es schien also ein Oxydationsprodukt der Linolsäure zu sein. Damit schien der Beweis für die Annahme geliefert, daß im Gegensatz zu den Angaben der Originalarbeit kein reines Zinksalz der Linolsäure durch Auskochung der Zinksalze erhalten worden war, weil die Oxydationsprodukte der Linolsäure störten. Es bestand jedoch Aussicht, reine Linolsäure zu bekommen, wenn nach Entfernung der Oxydationsprodukte aus den einmal über die Zinksalze gereinigten Leinölsäuren noch einmal Zinksalze hergestellt und mit Alkohol extrahiert wurden.[1])

Zur Entfernung der Oxydationsprodukte wurden die Säuren im hohen Vakuum destilliert. Bei der Destillation ging eine feste, stearinähnliche Masse über.

Da die verwandte Säure 4 Monate lang gestanden hatte, so wurde angenommen, es seien Polymerisationsprodukte. Die Destillation wurde zu Ende geführt und die feste Ausscheidung durch Krystallisation entfernt. Es wurde stets nur so viel Petroläther zu den Säuren gegeben,

[1]) Später wurde gefunden, daß die Oxydation beim Trocknen der Zinksalze stattgefunden hatte. Seitdem wurden größere Mengen von Zinksalzen nie aufbewahrt, sondern sofort die freien Säuren hergestellt und, in evakuierte Röhren eingeschlossen, im Dunkeln aufbewahrt.

daß sie bei -18° eben noch flüssig blieben; dazu war ungefähr $^1/_5$ des Volumens notwendig. Die flüssigen, jetzt von allen festen Bestandteilen befreiten Säuren waren nach der Destillation klar; sie hatten die Jodzahl 200. Diese Jodzahl stimmte mit den früheren Ergebnissen, die durch Bromierung erhalten worden waren, überein; es waren nach der Bestimmung etwa 20% α-Linolensäure vorhanden gewesen.

Jetzt wurden 115 g dieser Säuren von der Jodzahl 200 in die Zinksalze übergeführt und fünfmal mit je 1 Liter Alkohol extrahiert. Die erste Auskochung wurde wieder verworfen, sie sollte das linolensaure Zink enthalten. Von den anderen Auskochungen wurde nur das Zinksalz benutzt, das bei Eistemperatur aus dem Alkohol auskrystallisierte.

Die aus dem Zinksalz abgeschiedene Säure war vollkommen farblos und auch fast geruchlos. Es wurden im ganzen 30 g erhalten. Die Jodzahl der vermeintlichen Linolsäure war 183,7 — die theoretische 181 —, auch die Elementaranalyse deutete auf reine Linolsäure hin.

0,2068 g gaben 0,5792 g CO_2 und 0,2222 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	77,1	76,4 %
H	11,5	12 „ .

Versuch B.

Zur Herstellung einer größeren Menge Linolsäure wurde nun von einem ganz frisch gepreßten Leinöl aus baltischer Saat ausgegangen.

Dieses Öl war von der Firma Zimmermann & Co., Aken-Elbe, geliefert. Es war ganz frisch gepreßt, hatte einen reinen Geschmack und einen ganz besonderen intensiven Geruch, wie er frisch gepreßten Leinölen eigen ist. Die Farbe war verhältnismäßig sehr dunkel, auch war das Öl trübe und enthielt viel Schleim.

Um bei der Entfernung der festen Säuren die Oxydation durch den Luftsauerstoff möglichst einzuschränken, wurde das angegebene Verfahren so abgeändert: Das Gemisch der festen und flüssigen Fettsäuren wurde in dem doppelten Volumen Petroläther gelöst, auf -18° abgekühlt, nach einstündigem Stehen durch eine Nutsche filtriert, die in eine Kühlkammer eingebaut und mit doppelter Leinwand als Filter belegt war. Das Filtrieren der Säuren aus 1 kg Leinöl war in 5 Minuten beendet. Dann wurde im Vakuum die Hauptmenge des Petroläthers abgedampft, so daß nur noch $^1/_3$—$^1/_4$ des Volumens Petroläther als Lösungsmittel vorhanden war. Nun wurde wieder auf -18° abgekühlt. Nach einstündigem Stehen in der Kältemischung wurden die noch ausgeschiedenen festen Fettsäuren auf der Kühlnutsche abgesaugt, und zwar wurde diesmal ein ganz dünnes Filter auf die doppelte Leinwand gelegt. Diese Filtration war in 10 Minuten beendet. Die Säuren waren tiefbraun gefärbt: Jodzahl 209. 19,40% α-Linolensäure wurden darin nach der Hexabromidmethode ermittelt.

Nachdem die letzten Spuren des Petroläthers im Vakuum abdestilliert waren, wurden 200 g der flüssigen Säuren mit basischem Zinkcarbonat verrieben und mit Alkohol extrahiert. Die ersten Fraktionen wurden verworfen. Aus den Auskochungen, die das linolsaure Zink enthalten mußten, das bei Eistemperatur auskrystallisierende Zinksalz abfiltriert und die freie Säure hergestellt. Die Jodzahlen der so gewonnenen Säuren waren 200—196, die Säure war gelb gefärbt. Da aus den Jodzahlen hervorging, daß noch Linolensäure dabei war, so wurde durch nochmaliges Umkrystallisieren der Zinksalze eine weitere Reinigung herbeizuführen versucht. Die Jodzahl sank jedoch nur um 6 Einheiten, auf 190, und die Verluste waren so groß, daß wenig Aussicht auf Erfolg vorhanden war.

Es schienen also auch hier die gelb gefärbten Bestandteile die Trennung durch Krystallisieren nachteilig zu beeinflussen und es müßten die rohen Säuren destilliert werden.

367 g der im hohen Vakuum destillierten Leinölsäuren wurden in die Zinksalze übergeführt und 10 mal mit je 2 Liter Alkohol extrahiert. Die ersten beiden Auskochungen wurden verworfen, die Säuren der 3. Auskochung hatten die Jodzahl 187, die der 8. Auskochung 181, das ist die Jodzahl der Linolsäuren.

Die Analyse ergab diese Zahlen:

0,2022 g gaben 0,5738 g CO_2 und 0,1992 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	77,1	77,4 %
H	11,5	11,0 „ .

Die Analyse der Zinksalze ergab:

a) 0,7738 g Zinksalz gaben 0,0958 g Zinkoxyd.
b) 0,6036 g „ „ 0,0820 g „

	Berechnet:	Gefunden:
a)	10,45	10,5 %
b)	10,45	10,7 „ .

Die 8. Auskochung wurde zur Untersuchung auf α-Linolsäure unter Zusatz von Eisessig bromiert.

5,0288 g Säure gaben 2,8600 g Bromid. Der Schmelzpunkt des Bromids lag aber bei 173°, nach einmaligem Umkrystallisieren aus Essigäther wurde er bei 178° gefunden.

Das war aber der Schmelzpunkt des α-Linolensäurehexabromids. Eine Analyse bestätigte das. Demnach lag eine Säure vor mit der theoretischen Jodzahl der Linolsäure, die aber ein Gemisch aus Linolensäure, Linolsäure und Ölsäure war und zwar waren anscheinend Linolensäure und Ölsäure in ungefähr gleichen Mengen vorhanden, so daß sich die höheren und niedrigeren Jodzahlen kompensierten. Zur weiteren Be-

stätigung wurde auch noch eine Probe der vermeintlichen α-Linolsäure aus englischem Leinöl bromiert. Aus 3,0316 g Säure wurden 2,0488 g Hexabromid erhalten, das entsprach einem Gehalt von 24,81 % α-Linolensäure.

Versuch C.

Diese Ergebnisse standen im Widerspruch zu den Angaben der Originalarbeit. Um ganz sicher zu gehen, wurde deshalb die Trennung wiederholt, peinlich genau nach der Vorschrift:

90 g wasserfreies Chlorzink wurden in 1 Liter Wasser gelöst und die Lösung in einer Schale zum Sieden erhitzt. In die heiße Lösung langsam unter stetigem Umrühren eine heiße Sodalösung eingegossen. Das basische Zinkcarbonat wurde bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion in heißem Wasser ausgewaschen und abgenutscht. Nach dem Erkalten wurde es in einer Reibschale mit 250 ccm Wasser zu einem dünnflüssigen Brei verrieben. Dahinein wurden 150 g der destillierten Leinölsäuren aus baltischem Leinöl gegeben; deren Jodzahl war 205; es waren darin 21,63 % α-Linolensäure durch das Bromid nachweisbar.

Nachdem der Brei $^1/_2$ Stunde lang mit dem Pistill durchgearbeitet war, wurde das Wasser abgesaugt, die feste, rein weiße Masse noch einmal in die Reibschale zurückgebracht und wieder $^1/_2$ Stunde lang durchgearbeitet, so daß alle Säuren neutralisiert sein mußten. Schließlich wurde das Salz in einen 2-Literkolben gebracht und das Auskochen mit Alkohol durch Einstellen in ein Wasserbad mit schon erhitztem Wasser vorgenommen. Bis zur Erreichung der Siedetemperatur des Alkohols wurde mehrere Male kräftig durchgeschüttelt.

Die erste Auskochung wurde mit 1 Liter Alkohol, die weiteren mit je $^1/_2$ Liter Alkohol von 96 % Reingehalt vorgenommen. Sobald der Alkohol anfing zu sieden, wurde der Kolben herausgenommen, und wenn unter wiederholtem Umschütteln die Temperatur des Alkohols auf 50° gesunken war, wurde die Mutterlauge durch eine Nutsche schnell abgegossen, der noch im Kolben befindliche Rückstand wurde, um jede Oxydation zu vermeiden, sofort wieder mit bereit gestelltem Alkohol für die nächste Auskochung bedeckt.

Der Alkohol des Filtrats wurde so, ohne das sich abscheidende Zinksalz zu isolieren, im Vakuum abdestilliert. Da die Zinksalze im Kolben sehr schmierig waren und nur schwierig durchgeschüttelt werden konnten, wurden bei der 6. Auskochung erbsengroße Bimssteinbrocken hinzugefügt.

Die erhaltenen Zinksalze wurden wie gewöhnlich mit kalter Schwefelsäure unter Zusatz von Äther zersetzt, die ätherische Lösung abgehoben, getrocknet und der Äther im Vakuum abdestilliert. Die so gewonnene Säure war weinrot gefärbt, aber dünnflüssig.

1. Auskochung:	1 Liter	Alkohol	. .	33,3 g	Säuren
2. „	½ „	„	. .	17,5 g	„
3. „	½ „	„	. .	12,2 g	„
4. „	½ „	„	. .	16 g	„
5. „	½ „	„	. .	12,2 g	„
6. „	½ „	„	. .	15,5 g	„

Von den aus der 1. Auskochung gewonnenen Säuren sowie aus denen der dritten und fünften, wurde der Gehalt an α-Linolensäure bestimmt.

1. Auskochung:

5,2010 g Säure ergaben 3,8860 g Hexabromid, enstprechend 27,43% α-Linolensäure.

3. Auskochung:

5,0899 g Säure ergaben 3,7842 g Hexabromid, entsprechend 27,30% α-Linolensäure.

6. Auskochung:

5,1976 g Säure ergaben 3,7612 g Hexabromid, entsprechend 26,57% α-Linolensäure.

Da bisher niemals ein Tetrabromid der α-Linolsäure erhalten worden war, wurde eine Nachprüfung der in der Originalarbeit angegebenen Bromierungsmethode unternommen:

Als in 60 ccm Petroläther bromiert wurde, ergaben sich diese Zahlen: 5,8468 g Säure der Auskochung ergaben 7,9264 g Bromid vom Schmp. 135—140°, unscharf.

Demnach darf bei der Herstellung des Tetrabromids kein Eisessig zugesetzt werden.

Die oben beschriebenen Versuche der Zinksalzextraktion waren insofern wichtig, als sie eine Bestätigung der ersten Resultate waren, daß durch die Auskochungen wohl Zinksalze der Säuren mit theoretischer Jodzahl der Linolsäure erhaltbar sind, daß die Präparate aber Gemische sind von Salzen der Linolensäure, Linolsäure und Ölsäure.

Der Vergleich des Gehalts der einzelnen Säuren verschiedener Auskochung zeigt, daß durch die 1. Auskochung im Gegensatz zu der Originalarbeit nicht die gesamte α-Linolensäure entfernt worden war, sondern daß in der 1. Auskochung bereits ein Gemisch der Zinksalze mehrerer Säuren vorhanden war.

Die Trennung der Leinölsäuren auf dem angegebenen Wege ist aber nur möglich, wenn es gelingt, durch die ersten Auskochungen die Hauptmenge des linolensauren Zinks zu

entfernen; denn auch in den Ölen der 3. und 4. Auskochung waren bei den Originalarbeiten Gemische von Linolensäure, Linolsäure und Ölsäure vorhanden gewesen.

Von den vielen Möglichkeiten zur Erklärung der Tatsache, daß die Trennung nicht mehr gelang, waren nur zwei stichhaltig: Entweder lag der Grund in den Leinölsäuren oder in den Zinksalzen.

Zu der ersten Annahme ist zu bemerken: Leinöl ist kein einheitlicher chemischer Körper, das Verhältnis der Leinölsäuren schwankt je nach Herkunft und Reife des Samens. Fahrion[1]) gibt diese Grenzen an für die Zusammensetzung des Leinöls:

Ölsäure	15—20 %
Linolsäure	25—35 „
Linolensäure	35—45 „ .

In der Originalarbeit war von indischen Ölen ausgegangen worden. Die Herkunft des als „englisches Leinöl" bezeichneten Öles war nicht mehr genau festzustellen, dagegen war für Versuch B und C ein baltisches Leinöl benutzt. Diese Öle sind nun besonders reich an Linolensäure, sie trocknen ja auch schneller und werden deshalb in der Lackfabrikation dem indischen Leinöl, das man als „mager" bezeichnet, vorgezogen. Hier konnte vielleicht die Fehlerquelle sein.

Indessen war dieser Einwand weniger begründet als der, daß die Unmöglichkeit, die Salze zu trennen, an den Zinksalzen lag. Die Analyse der Zinksalze (S. 56) hatte gezeigt, daß nur neutrale Salze vorgelegen hatten von der Zusammensetzung $(C_{18}H_{29,31,33}O_2)_2Zn$.

In der Originalarbeit ist aber die Zusammensetzung des umkrystallisierten linolensauren Zinks so angegeben:

$$(C_{18}H_{29}O_2)_2Zn + {}^1/_2\,ZnO.$$

Die Annahme, daß nur die α-Linolensäure dieses basische Salz bildet, während die Ol- und Linolsäure neutrale Salze bilden, war abzuweisen, denn sicherlich wäre dieses basische Salz der α-Linolensäure in Alkohol schwerer löslich als die neutralen Salze der beiden anderen Säuren.

Wenn die Trennung früher gelungen war, so hatte sicherlich das Gemisch der basischen Zinksalze aller drei zu

[1]) Chemie der trockenen Öle, Berlin 1911, S. 102.

trennenden Säuren vorgelegen. Diese Vermutung wurde gestützt durch Vergleich der hergestellten Zinksalze mit einem alten — leider schon vollständig oxydierten — Originalpräparat, das als „frei von Linolensäure" bezeichnet war. Das war körnig-krystallinisch, während bisher immer nur feinkrystallinische Zinksalze erhalten worden waren.

Die Gründe dafür, daß bei den vorhergehenden Versuchen keine basischen Salze erhalten worden waren, konnten entweder in der Acidität der Säuren oder in der Zusammensetzung des basischen Zinkcarbonats, durch dessen Verreiben mit Leinölsäuren die Rohsalze hergestellt worden waren, gesucht werden.

Der zuerst angeführte Grund war abzuweisen. Es muß zugegeben werden, daß, je stärker die Säuren oxydiert sind, desto größer die Acidität und desto geringer die Neigung ist, basische Salze zu bilden. Für den zweiten Versuch war aber ein ganz frisch gepreßtes Öl benutzt worden, die Entfernung der festen Fettsäuren war so schnell geschehen, daß nur ganz wenig oxydiert sein konnte und außerdem waren die Säuren durch Destillation im hohen Vakuum von dem größten Teil der Oxydationsprodukte befreit worden, die, wie der erste Versuch beweist, die Trennung beeinflussen.

Dagegen hatte der Grund, das basische Zinkcarbonat habe nicht die Zusammensetzung wie das bei den Originalarbeiten verwendete, gehabt, sehr viel für sich.

Beim Fällen von Zinksalzlösungen mit Alkalicarbonaten entstehen ja je nach Temperatur und Konzentration wasserhaltige, basische Zinkcarbonate verschiedener Zusammensetzung, und da konnte ein Salz möglich sein, das beim Verreiben mit Leinölsäuren basische Zinksalze gibt. Der Einfluß der Konzentration tritt bei der Entstehung der basischen Zinkcarbonate gegen den Einfluß der Temperatur in den Hintergrund. Die Angabe in der Originalarbeit, das basische Carbonat sei heiß gefällt worden, wurde zudem mündlich widerrufen. Die weiteren Versuche wurden deshalb zur Beantwortung dieser zwei Fragen angestellt:

1. Läßt sich die Hauptmenge der α-Linolensäure aus Ölen indischer Herkunft durch die ersten Auskochungen des leinölsauren Zinks entfernen?

2. Wie erhält man basische Zinksalze von der Formel:

$$(C_{18}H_{29.31.33}O_2)_2Zn\,{}^1/_2\,ZnO?$$

Da die verschiedene Lieferungszeit der Öle veranlaßte, die Versuche zur Aufklärung beider Fragen nebeneinander auszuführen, so müssen sie anders angeordnet werden, als sie zeitlich aufeinander folgten.

Versuch D.

Leinölsäuren aus indischer Saat.

Dieses Öl wurde von Thörls Vereinigten Harburger Ölfabriken, Akt.-Ges. in freundlichster, zu großem Dank verpflichtender Weise zur Verfügung gestellt. Es war aus „Bombaysaat" neuester Ernte ganz frisch geschlagen. Vor dem Schlagen war die Saat technisch gereinigt worden, so daß das Öl frei war von Verunreinigungen.

Das Öl war vollkommen klar, rein gelb gefärbt, fast ganz geschmacklos und ohne Geruch. Die von den festen Fettsäuren befreiten Leinölsäuren waren ebenfalls nur ganz schwach gelb gefärbt, so daß eine Destillation nicht notwendig war. Die Jodzahl war 191; der Linolensäuregehalt, aus dem erhaltenen Bromid berechnet, 20,02%.

Für die Herstellung des Zinksalzes wurden 200 g Zinksulfat ($ZnSO_4 + 7\,H_2O$) in 2 Liter Wasser gelöst, die Lösung auf 35° erhitzt und mit 2 Liter Sodalösung, enthaltend 80 g Na_2CO_3, gefällt und gut ausgewaschen. Das feuchte Zinksalz wurde mit 200 g Leinölsäuren gut verrieben. Das anhaftende Wasser in der Schraubenpresse abgepreßt und das so erhaltene Rohsalz mit 600 ccm Alkohol ausgekocht. Da zunächst reine Linolensäure gesucht wurde, so wurden nach Vorschrift durch Einstellen in kaltes Wasser alle gelösten Zinksalze wieder auskrystallisieren gelassen, die Mutterlaugen abgesaugt und der Alkohol im Vakuum abdestilliert. Das erhaltene Zinksalz wurde, wie oben beschrieben ist, mit kalter Schwefelsäure zersetzt. Die gewonnene Säure war tief gelb gefärbt, die Jodzahlen waren 216,9 und 215,5; 217,0.

Außerdem wurde hiervon eine Bromierung ausgeführt. 5,2250 g ergaben 3,4310 g Hexabromid, das entspricht einem Gehalt von 24,11% reiner α-Linolensäure.

Aus der Jodzahl war zu entnehmen, daß auch hier ein Gemisch von α-Linolensäure und Linolsäure vorlag, vorausgesetzt, daß keine Ölsäure gleichzeitig vorhanden war. Daß die α-Linolensäure nicht quantitativ durch das Bromid bestimmt werden konnte, schien daran zu liegen, daß nur ganz reine α-Linolensäure quantitativ festes Hexabromid gibt; wie

die Farbe der Säure anzeigte, waren aber hier doch einige Oxydationsprodukte dabei.

Es schien deshalb möglich, durch weitere Auskochungen das linolensaure Zink vollständig zu entfernen.

Es wurde nun noch zehnmal mit je 600 ccm Alkohol ausgekocht und zwar wurde jedesmal vollständig abkühlen gelassen; nur das in der Mutterlauge Gelöste wurde isoliert, das, was beim Filtrieren auf der Nutsche blieb, wurde jedesmal wieder in den Kolben zurückgegeben.

Aus der 6. Auskochung wurden 4 g Säure von der Jodzahl 215 erhalten.

Bei der 12. Auskochung wurde, um die Ausbeute zu erhöhen, 1,2 Liter Alkohol angewandt. Der Alkohol wurde $^1/_4$ Stunde lang im Sieden erhalten. Die Ausbeute war 9 g Säure von der Jodzahl 206.

Die 13. Auskochung wurde wieder mit 1,2 Liter Alkohol ausgeführt, bei 50° filtriert, das beim völligen Erkalten ausgeschiedene Zinksalz wurde abgesaugt, einmal mit kaltem Alkohol gewaschen und mit Schwefelsäure versetzt. Die Jodzahl war 190, die Ausbeute 17 g. Es wurde auch hier eine Bestimmung des α-Linolensäuregehalts ausgeführt: 5,2152 g Säuren gaben 2,7922 g Hexabromide, entsprechend 19,6% Linolensäure.

Aus den Ergebnissen dieser Versuche konnte entnommen werden, daß in den ersten Auskochungen wohl eine Anreicherung an α-Linolensäure zu finden ist, aber eine Trennung ließ sich nicht darauf gründen.

Versuch E.

Leinölsäuren aus La Plata-Saat.

Das Öl war geliefert worden von Zimmermann & Co. in Aken-Elbe, es war dunkel gefärbt, trübe, aber schleimfrei. Der Geschmack war sehr rein, auch war das Öl vollkommen geruchlos.

Die von festen Fettsäuren befreiten Leinölsäuren waren gelb; sie wurden deshalb nicht destilliert. Die Jodzahl war 205. Der Gehalt an α-Linolensäure war, durch die Bromidmethode bestimmt, 18,92%.

E 1. 50 g dieser Leinölsäuren wurden mit 50 g Zinkoxyd (Merck) auf dem Wasserbade 10 Minuten im Kolben erhitzt und mit 300 ccm Alkohol ausgekocht. Es wurde siedend heiß filtriert, das Filtrat in kaltes Wasser gestellt. Beim Abkühlen wurden zwei Modifikationen der sich ausscheidenden Zinksalze beobachtet.[1]) Zuerst fiel ein klumpiger Niederschlag aus, er wurde auf dem Filter gesammelt; die Mutterlauge dieses

[1]) Auf Grund nachträglicher Erfahrungen wurde das Zinkoxyd untersucht und ein Gehalt an Alkali festgestellt, s. S. 55.

Niederschlags war eine übersättigte Lösung, durch Kratzen mit dem Glasstab an der Gefäßwand wurde die Krystallisation eingeleitet, es wurde noch ein feinkrystallinischer Niederschlag isoliert. Die alkoholische Mutterlauge wurde im Vakuum abdestilliert und die Säuren aus den so erhaltenen Salzen hergestellt.

Aus dem ersten klumpigen Niederschlag wurden 10 g freie Säure erhalten. Sie war schwach gelb gefärbt und hatte die Jodzahl 186.

Aus dem feinkrystallinischen zweiten Niederschlag wurden 2 g Säure erhalten. Sie war ebenfalls schwach gelb gefärbt, hatte aber die Jodzahl 202.

Aus der Mutterlauge wurden 7 g Säure isoliert von der Jodzahl 182. Sie war tief braun gefärbt und dickflüssig.

Die Säure aus dem klumpigen Niederschlag wurde auf α-Linolensäuregehalt untersucht.

3,3820 g Säure ergaben 1,8900 g Hexabromid, das entspricht einem Gehalt von 20,52% Linolensäure.

Zur Erklärung der auffälligen Erscheinung, daß hier in der Mutterlauge eine Säure mit niedriger Jodzahl als Zinksalz gelöst blieb, ist anzuführen, daß die Zinksalze der oxydierten Säuren am leichtesten löslich sind und deshalb in der Mutterlauge gelöst bleiben.

E 2. Da die Oxydation beim Erhitzen der Leinölsäuren mit dem Zinkoxyd stattgefunden haben konnte, so wurde noch ein Versuch angestellt mit Zinksalz, das durch Verreiben der Säuren mit basischem Zinkcarbonat hergestellt war.

Das Zinkcarbonat war so hergestellt: 50 g Zinksulfat wurden in 1 Liter Wasser gelöst und bei Zimmertemperatur mit der Lösung von 25 g Soda in 1 Liter Wasser gefällt.

Es wurde mit 300 ccm Alkohol ausgekocht und die Jodzahl der Säure festgestellt, die beim vollständigen Erkalten des Alkohols gelöst bleibt. Sie war 165. Also war auch hier keine Aussicht auf eine Trennungsmöglichkeit.

Versuch F.

„Leinölsäuren" Kahlbaum.

Ganz ähnliche Resultate wurden mit einem Präparat erhalten, das als „Leinölsäuren" von Kahlbaum bezogen war. Die Säuren waren schwach gelb gefärbt und hatten einen brenzligen Geruch. Damit wurden zwei Versuche angestellt:

F 1. 50 g der „Leinölsäuren" wurden mit basischem Zinkcarbonat verrieben, das so hergestellt war: 50 g Zinksulfat, in $1^1/_2$ Liter Wasser gelöst, wurden mit einer Sodalösung in 1 Liter Wasser bei Zimmertemperatur gefällt.

Das daraus hergestellte Zinksalz der Leinölsäuren wurde mit 300 ccm Alkohol ausgekocht, heiß filtriert und, nachdem vollständig abgekühlt war, der Niederschlag und das in der Mutterlauge gelöste Salz isoliert.

Die Säure aus dem umkrystallisierten Zinksalz hatte die Jodzahl 199.

Die Säure, deren Zinksalz bei Zimmertemperatur gelöst geblieben war, hatte die Jodzahl 188.

F 2. 50 g „Leinölsäuren" wurden mit dem basischen Zinkcarbonat verrieben, das so hergestellt war: 20 g wasserfreies Chlorzink wurden in 2 Liter Wasser gelöst und bei Zimmertemperatur mit einer Lösung von 25 g Soda in 1 Liter Wasser gefällt.

Das daraus hergestellte Zinksalz wurde mit 300 ccm Alkohol unter mehrmaligem Umschwenken auf 60° erwärmt; diese Temperatur wurde gewählt, weil das Zinksalz der Leinölsäuren bei 70° schmilzt und das Schmelzen vermieden werden sollte, um die vielleicht darin liegende Fehlerquelle auszuschalten.

Die Mutterlauge von dem nur geringen, filtrierten Niederschlag wurde im Vakuum von dem gelösten Zinksalz abdestilliert. Von der aus dem Zinksalz hergestellten Säure wurde die Jodzahl bestimmt: 187.

Das ist eine vorzügliche Übereinstimmung mit dem Ergebnis des vorigen Versuchs.

Diskussion der erhaltenen Resultate.

Die Versuche mit Leinölsäuren indischer und amerikanischer Herkunft waren erfolglos geblieben. Es mußte also die erste Frage, ob die α-Linolensäure auf dem angegebenen Wege entfernt werden kann aus Ölen indischer Herkunft, verneinend beantwortet werden und es konnte sich nun der Erörterung der anderen Frage nach dem Einfluß der Herstellungsbedingungen des basischen Zinkcarbonats zugewendet werden.

Bei den vorausgehenden Versuchen war das schon berücksichtigt worden, es war die Temperatur bei der Fällung des basischen Zinkcarbonats mehrfach geändert worden. Die Ergebnisse sind hier nach dem Gesichtspunkte zusammengestellt, welchen Einfluß die Fällungstemperatur des basischen Zinkcarbonats gehabt hatte.

Versuch E 1 (S. 51).

Zinkoxyd Merck.

Versuch D (S. 50); F 1 (S. 52).

Bei Zimmertemperatur, gefällt aus Zinksulfat.

Versuch F 2 (S. 53).

Bei Zimmertemperatur, gefällt aus Chlorzink.

Versuch D (S. 50).

Bei 35°, gefällt aus Zinksulfat.

Versuch C (S. 46).

Siedend heiß gefällt aus Chlorzink.

Da die Fällungen stets in verdünnten Lösungen vorgenommen worden waren, so schien der Einfluß der Konzentration auf die Zusammensetzung des basischen Zinkcarbonats so gering, daß er nicht beachtet zu werden brauchte.

Bei allen diesen Versuchen waren aber immer mit Ausnahme des Versuchs E 1 die neutralen feinkrystallinischen Zinksalze der Leinölsäuren erhalten, ganz verschieden von den körnigen krystallinischen Zinksalzen der Originalpräparate. Aus den Ergebnissen konnte man zwar nicht bestimmt, aber doch mit einiger Gewißheit entnehmen, daß sich beim Verreiben von basischem Zinkcarbonat mit Leinölsäuren nur neutrale Salze bilden.

Versuch G.

Durch diesen Versuch konnte bewiesen werden, daß aber auch die Originalpräparate nur neutrale Salze gewesen sein müssen.

In der Originalarbeit war noch eine Methode angegeben zur Herstellung des leinölsauren Zinks: Die in Alkohol gelösten Ammoniumsalze werden mit alkoholischer Chlorzinklösung umgesetzt. Bei dieser Methode waren Komplikationen ausgeschlossen. Es wurde genau nach Vorschrift verfahren:

Vorschrift: 600 g Leinölsäuren aus „englischem Öl", im Kohlensäurestrom bei 5 mm Vakuum destilliert, wurden in 690 ccm konzentrierter Ammoniaklösung gelöst und auf dem Wasserbade in einer Schale das überschüssige Ammoniak vertrieben. Da die Ammoniumsalze gelantinös sind — es sind ja doch Schmierseifen —, dauerte das beim kräftigen Umrühren mit dem Glasstabe 4 Stunden. Nach dem Erkalten wurde eine Lösung von 315 g wasserfreiem Chlorzink in 600 ccm Alkohol unter Umrühren zugegeben. Zuerst schied sich ein salbenartiger Niederschlag aus, die ganze Mischung erwärmte sich langsam und ein Teil des Zinksalzes schmolz. Nach dem Abkühlen im Eisschrank wurden die erstarrten Zinksalze abgesaugt, in einer Reibschale verrieben und mit wenig Alkohol und dann dreimal mit viel kaltem Wasser gewaschen.

Das Auswaschen wurde, da die Salze immer noch sehr stark nach Ammoniak rochen, so vorgenommen, daß es jedesmal in der Schale mit einem Pistill durchgearbeitet wurde.

Nach dem Absaugen wurden 140 g des so erhaltenen Zinksalzes mit 240 ccm Alkohol ausgekocht. Im Gegensatz zu den früheren Auskochungen ging der ganze Niederschlag in Lösung. Die Krystallisation begann erst, als durch Einstellen in kaltes Wasser die Temperatur erheblich gesunken war. Es schied sich plötzlich ein flockiges, dann körnig-krystallinisch werdendes Zinksalz aus. Aus der Mutterlauge wurden 8 g einer dickflüssigen braunen Säure isoliert von der Jodzahl 160. Nach der vierstündigen Oxydation auf dem Wasserbade war das vorauszusehen, aber durch diesen Versuch war ein wichtiger Anhaltspunkt gewonnen. Hier lagen nach Krystallart dieselben Zinksalze wie die Originalpräparate vor. Die waren aber, wie nachher gezeigt werden wird, ebenfalls nur neutrale Zinksalze. Daß sie gröber krystallinisch waren als die früheren Präparate, lag daran, daß in Gegenwart eines Alkalisalzes sich Alkaliseifen bilden. Diese Seifen wirken zunächst als Schutzkolloid; wird dann beim Abkühlen das Zinksalz ausgeflockt, so entstehen aus den Flocken die gröber krystallinischen Salze. Das war die Ursache der unterschiedlichen Krystallform. Sie wurde auch als Ursache erkannt für das Auftreten der zwei Modifikationen bei Verwendung des alkalihaltigen Zinkoxyds im Vergleich E.

Versuch H.

Es wurde nun die Antwort auf die Frage gesucht, ob es überhaupt das angegebene basische Zinksalz der Leinölsäuren gibt. Dabei wurde von dieser Gleichung ausgegangen:

$$4(C_{18}H_{29,31,33}O_2)Na + 2\,Na(OH) + 3\,ZnCl_2 =$$
$$2(C_{18}H_{29,31,33}O_2)_2Zn + {}^1/_2\,ZnO + 6\,NaCl + H_2O.$$

Die praktische Durchführung war so:

50 g Leinölsäuren aus indischer Saat, nicht destilliert, wurden zu einer Lösung von 12 g reinem Ätznatron gegeben und auf Eistemperatur abgekühlt. Dann wurden sie langsam unter kräftigem Umrühren mit einer ebenfalls auf Eistemperatur abgekühlten Lösung von 20 g wasserfreiem Zinkchlorid in 150 ccm Alkohol zusammengegeben.

Es schied sich sofort ein körnig-krystallinisches Salz aus, die Mutterlauge wurde abfiltriert, der Alkohol im Vakuum daraus abdestilliert und aus den so erhaltenen Zinksalzen durch Schwefelsäure die Leinölsäure isoliert. Sie war braun gefärbt und hatte die Jodzahl 209, Ausbeute 2 g.

Das zuerst abgeschiedene Gemisch des leinölsauren Zinks und des Natriumchlorids wurde zur Entfernung des Natriumchlorids mit Wasser gewaschen, abgesaugt und im Kolben mit 600 ccm Alkohol ausgekocht, heiß filtriert und die Mutterlauge zur Krystallisation gestellt: es fiel ein körnig-krystallinisches Zinksalz aus. Das wurde filtriert, einmal mit Alkohol

gewaschen und im Vakuumexsiccator, der auf 2 mm Quecksilberdruck evakuiert war, getrocknet. Eine Probe wurde zersetzt zur Feststellung der Jodzahl der Säure, sie war 210.

Das vollständig trockene Zinksalz wurde analysiert. Es wurde im Porzellantiegel mit konzentrierter Salpetersäure mehrere Male oxydiert und das entstandene Nitrat durch Glühen in Zinkoxyd übergeführt.

1. 0,6203 g gaben 0,0814 g Zinkoxyd; gefunden 10,55 % Zn.
2. 1,0611 g „ 0,1401 g „ ; „ 10,60 % Zn.

Diese Zahlen stimmen für $(C_{18}H_{29,31,33}O_2)_2Zn$, dessen Zinkgehalt 10,45 % ist.

Damit war bewiesen, daß basische Zinksalze der genannten Formel von den drei Säuren zusammen überhaupt nicht vorkommen.

Die Ergebnisse der oben beschriebenen Versuche wurden seinerzeit von dem Verfasser der grundlegenden Arbeit selbst geprüft und sind in allen Punkten bestätigt worden: die im Jahre 1911 veröffentlichten grundlegenden Untersuchungsergebnisse sind also nicht reproduzierbar und eine Trennung der flüssigen Leinölsäuren durch fraktioniertes Lösen der Zinksalze in Alkohol ist nicht möglich.

Mitteilungen aus dem II. chemischen Institut der Universität Budapest.

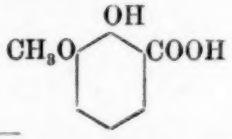
Über eine neue Synthese des o-Acetoveratrols.

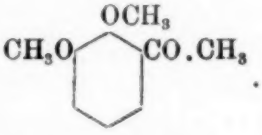
Von

F. Mauthner.

(Eingegangen am 17. Dezember 1925.)

Für später zu beschreibende synthetische Versuche bedurfte ich das zuerst von H. v. Krannichfeldt[1]) durch Oxydation des 2,3-Dimethoxyphenyl-methyl-carbinols gewonnene o-Acetoveratrol. Zu seiner Darstellung geht man am zweckmäßigsten von der leicht zugänglichen Guajacol-o-carbonsäure (I) aus. Die Überführung dieser Säure in Veratrol-o-carbonsäure ist schon von Fritsche[2]) auf umständlichem Wege durch Alkylierung von guajacol-o-carbonsaurem Kalium mit methylschwefelsaurem Kalium durchgeführt worden. Viel einfacher und mit guter Ausbeute verläuft die Alkylierung der Guajacol-o-carbonsäure in alkalischer Lösung bei Verwendung eines großen Überschusses von Dimethylsulfat. Die Synthese des o-Acetoveratrols gelingt nach der von mir für die Synthese von aromatischen Ketonen öfters[3]) benutzten Reaktion durch Kondensation des Veratrol-o-carbonsäureesters mit Essigester bei Gegenwart von metallischem Natrium nach der Methode von Claisen. Der auf diesem Wege erhaltene 2,3-Dimethoxybenzoylessigsäuremethylester lieferte bei mehrstündigem Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure unter Ketonspaltung das o-Acetoveratrol (II).

I. 

II. 

[1]) Ber. **46**, 4017 (1313). [2]) Ann. Chem. **301**, 355.
[3]) Dies. Journ. **82**, 275 (1910); **107**, 103 (1924).

Experimenteller Teil.

2,3-Dimethoxybenzoylessigester.

Die zur Darstellung dieser Verbindung nötige Veratrol-o-carbonsäure erhält man glatt auf folgendem Wege:

50 g Guajacol-o-carbonsäure wurden in einer Lösung von 80 g Natriumhydroxyd in 350 ccm Wasser (Jenaer Kolben) aufgelöst und auf Zimmertemperatur abgekühlt. Dann fügt man 67 ccm Dimethylsulfat hinzu und schüttelt 20 Minuten lang unter äußerer Kühlung mit kaltem Wasser, wobei man oft den Korkstopfen zur Entfernung des Überdruckes lüftet. Nachher fügt man nochmals 67 ccm Dimethylsulfat hinzu und schüttelt nochmals 15 Minuten lang. Sodann erhitzt man die Lösung 2 Stunden lang am Rückflußkühler. Zur Verseifung des gebildeten Esters versetzt man ihn mit einer Lösung von 20 g Natriumhydroxyd in 30 ccm Wasser und hält das Gemisch 2 Stunden lang im Sieden. Die erkaltete Flüssigkeit wird mit verdünnter Salzsäure angesäuert, die ausgeschiedene Säure filtriert und mit Wasser ausgewaschen. Zur weiteren Reinigung krystallisiert man die Verbindung aus 2 Liter siedenden Wassers um. Ausbeute 45 g; Schmp. 122°.

Zur Veresterung der Säure übergießt man 45 g desselben mit 150 ccm absolutem Methylalkohol, leitet eine Viertelstunde trockene Salzsäure ein und erhitzt 5 Stunden lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbade. Dann sättigt man die Lösung nochmals mit Salzsäure und erhitzt weitere 5 Stunden. Das erkaltete Reaktionsgemisch wird mit viel Wasser versetzt und mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wäscht man mit verdünnter Sodalösung, trocknet mit entwässertem Natriumsulfat und destilliert das Lösungsmittel ab. Der Rückstand wurde der fraktionierten Destillation unterworfen, wobei die mittlere Fraktion bei 267—268° überging unter 769 mm Druck. Ausbeute 34,7 g; Schmp. 47°.

Zur Ausführung der Kondensation wurden 34,7 g Ester mit 19 g wasserfreiem Essigester und 4,2 g Natriumdraht 16 Stunden lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erwärmt. Zur Einleitung der Reaktion fügte man 2 ccm absoluten Methylalkohol hinzu. Dann wurde das Reaktionsgemisch mit viel Wasser versetzt und ausgeäthert. Die ätherische

Lösung wurde öfter mit einer ganz verdünnten Natronlauge durchgeschüttelt und die alkalischen Auszüge mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Die ursprüngliche alkalische Reaktionsflüssigkeit wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert, mit der zweiten Lösung vereinigt, und das ganze mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde mit einer konzentrierten Kaliumbicarbonatlösung durchgeschüttelt und mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels bleibt ein schwach gelb gefärbtes Öl zurück, das im Vakuumexsiccator längere Zeit aufbewahrt wurde. Ausbeute 17 g.

0,1549 g gaben 0,3512 g CO_2 und 0,0891 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{16}O_5$:		Gefunden:
C	61,90	61,82 %
H	6,34	6,39 % .

Zur näheren Charakterisierung der Ketosäure wurde das Pyrazolonderivat dargestellt. 1 g Ketosäure wurden in 20 ccm 50 prozent. Essigsäure gelöst, mit 1 g Phenylhydrazin, in Essigsäure (20 ccm, 50 %), versetzt und kurze Zeit erwärmt. Das ausgeschiedene Kondensationsprodukt wurde zur weiteren Reinigung aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt 125—126°.

0,2069 g gaben 0,5230 g CO_2 und 0,1039 g H_2O.
0,006975 g „ 0,60 ccm N bei 17° und 728 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{16}O_3N_2$:		Gefunden:
C	68,9	68,92 %
H	5,4	5,09 „
N	9,4	9,50 „ .

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Benzol und heißem Ligroin, schwer löslich in kaltem Ligroin.

2,3-Dimethoxy-1-methylketon.

17 g 2,3-Dimethoxy-1-benzoylessigester wurden mit 400 ccm 25 prozent. Schwefelsäure 12 Stunden lang am Rückflußkühler im Sieden erhalten. Dann wurde das Reaktionsgemisch ausgeäthert, die ätherische Lösung mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt und mit Chlorcalcium getrocknet. Das nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleibende Öl wurde der fraktionierten Destillation unterworfen, wobei die mittlere Fraktion in Übereinstimmung mit den Angaben von Krannichfeldt[1]) bei 143–144° unter 14 mm Druck überging. Ausbeute 4 g.

[1]) A. a. O.

0,2183 g gaben 0,5325 g CO_2 und 0,1361 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_3$:		Gefunden:
C	66,70	66,51 %
H	6,70	6,97 „ .

Zur Identifizierung des Ketons ist das Paranitrophenylhydrazon sehr geeignet. 1 g Keton wurden in 20 ccm 50 prozentiger Essigsäure gelöst mit 1 g p-Nitrophenylhydrazin, in 20 ccm Essigsäure (50 %) gelöst, hinzugefügt und kurze Zeit erwärmt. Das beim Erkalten ausgeschiedene Hydrazon wurde aus Alkohol umkrystallisiert.

0,006485 g gaben 0,814 ccm N bei 18° und 713 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{17}O_4N_3$:		Gefunden:
N	13,33	13,50 % .

Rote Nadeln, die bei 155—156° schmelzen; leicht löslich in Alkohol und Benzol.

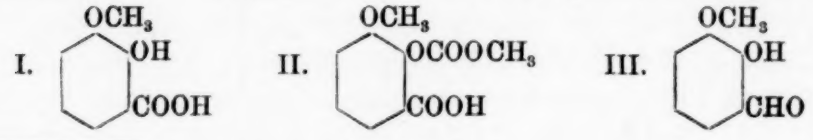
Über eine neue Synthese des o-Vanillins und des o-Veratrumaldehyds.

Von

F. Mauthner.

(Eingegangen am 17. Dezember 1925.)

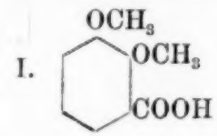
Für die Beschaffung des o-Vanillins und des o-Veratrumaldehyds ist die ergiebigste Quelle das bei der technischen Darstellung des Vanillins aus Guajacol nach der Tiemann-Reimerschen Synthese als Nebenprodukt entstehende o-Vanillin. An einer bequemen Laboratoriumsmethode zur Gewinnung jener Aldehyde fehlt es bisher. Die Beschäftigung mit der Guajacol-o-carbonsäure[1]) führte mich zur Ausarbeitung einer solchen. Die Guajacol-o-carbonsäure (I) wird in alkalischer Lösung durch chlorkohlensaures Methyl in die Carbomethoxy-guajacol-o-carbonsäure (II) übergeführt. Durch Phosphorpentachlorid ent-



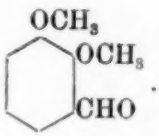
[1]) Vgl. vorangehende Abhandlung.

steht aus der letzteren Verbindung das Chlorid der Carbomethoxy-guajacol-o-carbonsäure. Dieses Chlorid liefert in toluolischer Lösung bei der katalytischen Reduktion nach der Methode von Rosenmund den Carbomethoxy-o-vanillinaldehyd; und dieser geht bei der Verseifung durch Natronlauge im Wasserstoffstrome in den o-Vanillinaldehyd (III) über.

Noch viel einfacher ist die Gewinnung des o-Veratrumaldehyds aus der jetzt in guter Ausbeute aus der Guajacol-o-carbonsäure erhältlichen[1]) o-Veratrumsäure. Die o-Veratrumsäure (I) wird durch Phosphorpentachlorid in ihr Chlorid übergeführt, das dann bei der Reduktion im Wasserstoffstrome in xylolischer Lösung bei Gegenwart von Palladium in o-Veratrumaldehyd (II) übergeht.



I.



II.

Experimenteller Teil.

Carbomethoxy-guajacol-o-carbonsäure.

25 g 2-Oxy-3-methoxy-1-benzoesäure wurden in 36 g Dimethylanilin und 125 g Benzol gelöst, dann in einer Kältemischung gut abgekühlt. Man fügt dann nach und nach im Laufe einer halben Stunde 11,2 g chlorkohlensaures Methyl in kleinen Portionen unter starkem Schütteln hinzu, wobei man für gute Kühlung Sorge trägt. Sodann wird die Lösung zweimal mit 10 prozent. Salzsäure durchgeschüttelt und von der Benzolschicht getrennt. Sowohl die wäßrige Lösung wie die Benzollösung liefern beim Abkühlen Krystallisationen der Carbomethoxyverbindung. Die Substanz wird auf Tontellern getrocknet, in Essigester gelöst und mit Petroläther versetzt, wobei sie in farblosen Nadeln auskrystallisiert, Ausbeute 16,5 g. Schmp. 145—146° u. Zers. Die Verbindung gibt mit Eisenchlorid eine sehr schwache Färbung.

0,1990 g gaben 0,3871 g CO_2 und 0,0823 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_6$:		Gefunden:
C	53,10	53,01 %
H	4,42	4,52 „ .

[1]) A. a. O.

Leicht löslich in Alkohol und in warmem Benzol, schwer dagegen in warmem Ligroin, unlöslich in Petroläther.

Chlorid der Carbomethoxy-guajacol-o-carbonsäure.

12 g der Carbonsäure wurden in einem Fraktionierkolben mit 25 ccm Chloroform übergossen, mit 13,8 g gepulvertem Phosphorpentachlorid versetzt und gut durchgeschüttelt. Der Kolbeninhalt wird durch ein Chlorcalciumrohr vor Feuchtigkeit geschützt. Wenn die erste heftige Reaktion vorüber ist, erwärmt man noch 10 Minuten lang auf dem Wasserbade. Dann wird das Phosphoroxychlorid und Chloroform im Vakuum bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur auf dem Wasserbade abdestilliert. Der Kolbenrückstand wird in 150 ccm siedendem Ligroin gelöst; beim Erkalten der Flüssigkeit krystallisiert das Chlorid aus, das filtriert und mit Petroläther ausgewaschen wurde. Ausbeute 11 g; Schmp. 43—44°.

0,2074 g gaben 0,1211 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_9O_5Cl$:		Gefunden:
Cl	14,51	14,41 %.

Die Verbindung ist leicht löslich in den meisten gebräuchlichen organischen Solvenzien.

o-Vanillin.

5 g des Chlorids wurden in 15 ccm wasserfreiem Toluol gelöst, mit 2 g eines Palladium–Bariumsulfat-Katalysators versetzt und 6 Stunden lang ein getrockneter lebhafter Wasserstoffstrom hindurchgeleitet. Während der ganzen Operation wurde die Temperatur der Reaktionsflüssigkeit durch ein Ölbad bei 110° gehalten. Dann wurde noch heiß vom Katalysator abfiltriert und mit heißem Benzol gut nachgewaschen. Das Lösungsmittel wurde durch Destillation im Vakuum bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur und längeres Stehenlassen des Rückstandes in einem Vakuumexsiccator über konzentrierter Schwefelsäure entfernt.[1]) Dieses Produkt wurde nicht weiter gereinigt, sondern direkt verseift. 8,4 g Carbomethoxy-o-vanillin wurden in 100 ccm Alkohol gelöst und in einer Woulfschen Flasche, durch die fortwährend ein kräftiger Wasserstoffstrom

[1]) W. Mosimann und J. Tambor haben die Verbindung bereits beschrieben [Ber. 49, 1261 (1916)].

ging, nach und nach 41 ccm n/2-Natronlauge hinzutropfen gelassen. Die Lösung wurde im Vakuum unter 50° C auf ein Drittel eingedampft und mit Äther extrahiert. Aus der mit entwässertem Natriumsulfat getrockneten Lösung wurde der Äther abdestilliert und der Rückstand der fraktionierten Destillation unterworfen; das Produkt ging bei 10 mm und 130 bis 138° über. Ausbeute 2 g. Nach einigen Tagen Stehen erstarrte das Produkt und wurde zur Entfernung von öligen Anteilen auf einem Tonteller getrocknet. Das Oxim des Aldehyds schmolz übereinstimmend mit den Angaben von F. A. M. Noelting[1]) bei 123°.

0,0801 g gaben 6,2 ccm N bei 20° und 726 mm.

Berechnet für $C_8H_9O_3N$:		Gefunden:
N	8,38	8,50 %.

Zur Charakterisierung des Aldehyds ist das, scheinbar noch nicht beschriebene, p-Nitrophenylhydrazon sehr geeignet.

1 g Aldehyd wurden in 20 ccm 50 prozent. Essigsäure gelöst und mit einer Lösung von 1 g p-Nitrophenylhydrazin in 20 ccm Essigsäure (50 %) versetzt. Nach kürzerem Erwärmen scheidet sich das Hydrazon in roten Nadeln aus, die zur weiteren Reinigung aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Das Hydrazon schmilzt bei 217—218°.

0,006185 g gaben 0,835 ccm N bei 21° und 720 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{13}O_4N_3$:		Gefunden:
N	14,63	14,47 %.

Die Verbindung ist sehr schwer löslich in heißem Benzol, leicht löslich in Eisessig und in warmem Alkohol.

2,3-Dimethoxy-1-benzoylchlorid.

20 g 2,3-Dimethoxy-1-benzoesäure wurden mit 50 ccm trockenem Chloroform übergossen und mit 25 g gepulvertem Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbade unter Feuchtigkeitsabschluß eine halbe Stunde lang erwärmt. Dann wurde das Chloroform im Vakuum aus dem Wasserbade abdestilliert und der Rückstand der fraktionierten Destillation unterworfen, wobei das Produkt bei 13 mm und 142—143° überging. Aus Petroläther umkrystallisiert schmolz das Chlorid bei 54—55°. Ausbeute 18 g.

[1]) Bull. Soc. ind. Mulhouse 79, 401 (1909); Chem. Zentralbl. 1910, I, 1880.

0,2126 g gaben 0,1512 g AgCl.

Berechnet für $C_9H_9O_3Cl$:		Gefunden:
Cl	17,45	17,6 %.

Die Verbindung ist leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Zur näheren Charakterisierung wurde noch das Amid dargestellt: 2 g Säurechlorid wurden in 30 ccm Äther gelöst und in eine konzentrierte Ammoniaklösung gegossen. Die mit Wasser ausgewaschenen Krystalle wurden nach dem Trocknen aus Ligroin umkrystallisiert. Schmp. 93—94°.

0,00578 g gaben 0,42 ccm N bei 19° und 717 mm.

Berechnet für $C_9H_{11}O_3N$:		Gefunden:
N	7,73	7,98 %.

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer löslich in kaltem Ligroin, leicht dagegen in warmem.

o-Veratrumaldehyd.

5 g Säurechlorid wurden in 15 ccm über Natrium getrocknetem Xylol gelöst, mit 2 g Palladium–Bariumsulfat-Katalysator versetzt und bei 140° Temperatur 6 Stunden lang ein getrockneter Wasserstoffstrom durchgeleitet. Sodann wurde vom Katalysator abfiltriert und mit heißem Benzol nachgewaschen. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum verdampft und der Rückstand der fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen. Siedepunkt unter 11 mm Druck bei 134—135°; Ausbeute 2,1 g. Das Oxim schmolz bei 98—99°, wie schon von F. A. M. Noelting[1]) angegeben.

0,1152 g gaben 8,1 ccm N bei 19° und 736 mm.

Berechnet für $C_9H_{11}O_3N$:		Gefunden:
N	7,73	7,85 %.

Zur Charakterisierung auch dieses Aldehyds ist das p-Nitrophenylhydrazon sehr geeignet; es wird genau so, wie beim o-Vanillin beschrieben wurde, hergestellt. Krystalle aus Alkohol; Schmp. 205—206°.

0,00782 g gaben 0,995 ccm N bei 17° und 721 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{15}O_4N_3$:		Gefunden:
N	13,95	13,91 %.

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig.

---

[1]) A. a. O.